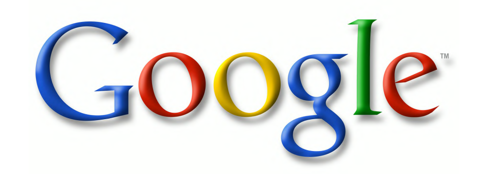
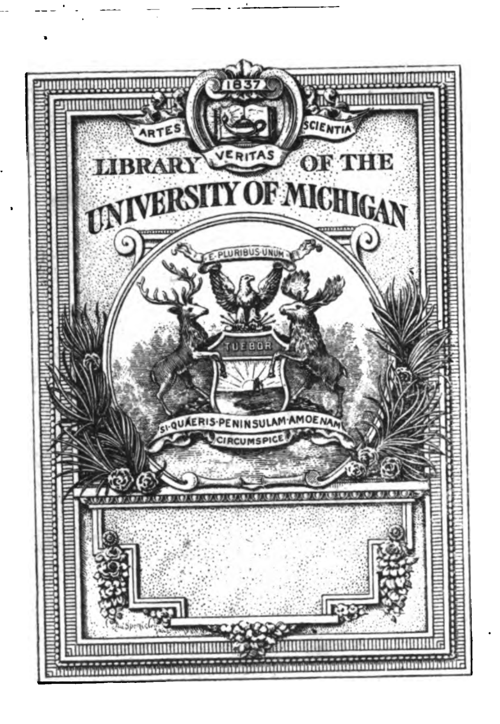
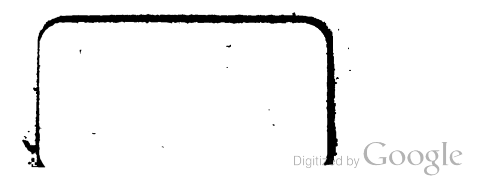



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahrbuch

der

Erfindungen

und Fortschritte auf den Gebieten

der

Physik, Chemie und chemischen Technologie, der Astronomie und Meteorologie.

Begründet von H. Gretschel und H. Hirzel.

Herausgegeben von

A. Berberich,
Mitglied des königl. astronom. Rechen-Instituts in Berlin,

Prof. Dr. G. Bornemann, und **Dr. Otto Müller,**
Lehrer für Chemie — Lehrer für Physik
an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

Siebenunddreißigster Jahrgang.



Mit 14 Holzschnitten im Text.

Leipzig
Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.
1901.

Inhaltsübersicht.

Astronomie.

Physik und Meteorologie.

Chemie und chemische Technologie.

Jahrbuch der Erfindungen.

I.
Astronomie.

Einleitung.

Eine den Naturphilosophen „unbequeme" Folgerung der mechanischen Wärmetheorie besagt, daß nach einer allerdings unvorstellbar langen Zeit die Gesammtenergie des Weltalls in Wärme verwandelt sein wird, die gleichmäßig auf alle Stofftheilchen vertheilt ist: damit ist dann ein Zustand unveränderlicher Ruhe erreicht. Diese Consequenz ist deshalb „unbequem" genannt worden, weil sie bei gleichzeitiger Annahme einer ewigen Dauer der Materie schon längst eingetreten sein müßte, da jener Ausgleich nur eine beschränkte Zeit zu seinem Vollzuge gebraucht — mag auch die Materie selbst als räumlich unbeschränkt gedacht werden. Nun dürften unsere „Naturgesetze", die nur Ergebnisse von Beobachtungen aus einem engen Zeit- und Raumgebiet darstellen, eine Verallgemeinerung auf das Unendliche kaum vertragen; immerhin ist es aber von Interesse besonders mit Rücksicht auf die Himmelsforschung, die so weit in Raum und Zeit hinausgreift, die Versuche kennen zu lernen, welche auf Beseitigung jener Folgerung hinzielen. Der schwedische Physiker Nils Ekholm hat in diesem Sinne eine Theorie aufgestellt[1]), die als wirklich neu und geistreich bezeichnet werden kann, die sich aber auch auf hypothetische Grundlagen stützt und daher eben auch nur als Idee anzusehen ist.

Ekholm geht von der Frage aus, wohin die von der Sonne ausgestrahlte Licht- und Wärmeenergie kommen möge. Diese Strahlung dauert mindestens schon Dutzende von Jahrmillionen und in gleicher Weise geht von anderen selbstleuchtenden Sternen Wärme in den Weltraum. Man müßte auf eine im Laufe dieser Zeiträume eingetretene bedeutende Erwärmung der im Weltraum vorhandenen Stoffmassen kommen, die ja nicht allzu groß sein

1) Abhandl. der Akademie Stockholm, Bd. XXVI, I. Theil.

können, da sonst das Sternlicht viel mehr absorbirt sein würde, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Aber die neueren Bestimmungen der „Temperatur des Weltraums" geben für diese fast genau den absoluten Nullpunkt; die wenigen Grad Ueberschuß decken sich ungefähr mit der Summe der Sternenstrahlung. Der im Raum vorhandene Stoff könne daher nur in einzelnen spärlich zerstreuten sehr kleinen Molekeln bestehen, die so weit von einander getrennt sind, daß nur selten Zusammenstöße vorkommen. Damit ist ein wesentlicher Unterschied von einer gasigen Raumerfüllung angegeben. Diese Theilchen erhalten durch die sie treffenden Strahlungen der Sonne und Sterne fast keine Wärme, sondern nur einen Zuwachs ihrer Geschwindigkeiten. Ihre Energie wäre nämlich nur dann als Wärme zu bezeichnen, wenn sie in häufigen Collisionen in Austausch mit der Energie anderer Moleküle gelangte. Statt dessen werden sich die Geschwindigkeiten zu sehr hohen Beträgen, bis zu der des Lichtes, addiren. Allmählich aber werden diese mikroskopischen Weltkörper einen Theil ihrer Bewegungsenergie den großen Weltkörpern mittheilen, mit denen sie dann und wann zusammenstoßen können und werden. Ihre aus Wärme zurückverwandelte Bewegungsenergie hat somit die mechanische Energie des großen Weltkörpers vermehrt. Ist in einem Sternsysteme (z. B. dem der Milchstraße) die Strahlung der einzelnen Glieder sehr groß, etwa als Folge vorangegangener häufiger Sterncollisionen, so wird sich das System ausdehnen (wie ein Gas bei Wärmezufuhr), und die der Grenze nahen Glieder würden durch die von den genannten Molekülen übertragenen Beschleunigungen fort- und in fremde Systeme hineingetrieben. Ermäßigt sich die Strahlung und damit die Geschwindigkeit der Raumpartikel, so würde unter wachsendem Einfluß der Attraction das System sich zusammenziehen und damit die Gelegenheit zu Collisionen wieder vergrößert — das Spiel beginnt von neuem. „In dieser Weise wird, meint Ekholm, im Weltall für ewig zwischen der Menge mechanischer Energie und Wärmeenergie Gleichgewicht bestehen können, sowie auch zwischen der Menge sehr heißer und sehr kalter Körper".

Des weiteren kommt Ekholm auf die Dauer der Sonnenstrahlung in der Vergangenheit zu sprechen. Er weist darauf hin, daß die Sonne eine so große Wärmemenge in Form potentieller Energie nicht blos in Folge ihrer allmählichen Contraction, son-

dern auch aus der Arbeit aufspeichern konnte, welche von Molekularkräften geleistet worden sei. Abzuschätzen ist diese Arbeit freilich nicht, „jedoch wissen wir, daß die molekularen Kräfte im Vergleich mit der Schwere zwar nur in sehr kleinen Abständen wirken, dabei aber außerordentlich groß sind.“ Der ursprüngliche Energievorrath der Sonne müsse auf mindestens 200 Millionen Calorien pro Masseneinheit geschätzt werden, um den Anforderungen der Geologen zu genügen, nach denen das organische Leben auf der Erde schon wenigstens 100 Mill. Jahre bestehe. Diese Schätzung liege aber innerhalb der Grenzen des Zulässigen und Wahrscheinlichen. Bei dieser Untersuchung hat Ekholm für die Durchschnittstemperatur der Sonne die Grenzwerthe 4 und 200 Millionen Grade, für den Druck im Sonnencentrum 1400 bis 40 000 Millionen Atmosphären erhalten. Die mittlere Sonnentemperatur habe allmählich zugenommen, die Strahlung sei aber im wesentlichen unverändert geblieben.

Mag Ekholm bei seinen Schlußfolgerungen auch zu weit gegangen sein, so gebührt ihm doch das Verdienst auf mehrere mögliche Arten des Umsatzes und Rückersatzes molekularer Energie hingewiesen zu haben, auf deren offenbar große Bedeutung für den Haushalt im Weltraum man bisher wenig geachtet hat.

Die Sonne.

Prof. P. Tacchini hat Ende 1900 die Leitung der Sternwarte des Collegio Romano in Rom niedergelegt, in deren Arbeitsprogramm die Beobachtung der Sonne einen Hauptgegenstand bildet. Seinen letzten Berichten[1]) sind folgende Zahlen über die letztjährigen Erscheinungen auf der Sonnenoberfläche entnommen:

1900	Relative Häufigkeit		Relative Größe		Tägliche Zahl der Fleckengruppen
	der Tage ohne Flecken	der Sonnenflecken	der Sonnenflecken	der Fackeln	
Januar . . .	0·41	3·04	7·13	51·87	0·83
Februar . . .	0·63	4·05	7·42	71·58	0·68
März	0·50	1·88	14·00	66·54	0·62
April	0·17	6·04	17·04	83·57	1·46
Mai	0·35	6·09	18·61	85·48	1·26

1) Memorie degli Spettroscopisti Italiani Bd. XXIX p. 17, p. 183.

1900	Relative Häufigkeit der Tage ohne Flecken	Relative Häufigkeit der Sonnenflecken	Relative Größe der Sonnenflecken	Relative Größe der Fackeln	Tägliche Zahl der Fleckengruppen
Juni	0·43	4·18	13·03	77·00	0·86
Juli	0·52	3·07	7·58	89·76	0·66
August	0·82	0·96	3·30	108·08	0·35
September	0·57	2·30	6·70	103·70	0·70
Oktober	0·32	5·18	14·37	92.73	0·73
November	0·67	1·00	3·07	77·14	0·33
December	1·00	0·00	0·00	76·50	0·00

Im ganzen wurde an 280 Tagen beobachtet, von denen 146 völlig fleckenfrei waren; im August und im December war an je 21 Tagen kein Fleck auf der Sonne zu sehen gewesen. So hatte sich nach einem vorübergehenden Aufleben der Fleckenthätigkeit im zweiten Jahresviertel und einem noch kürzeren Aufflackern im Oktober durch zwei Drittel des November und den ganzen December vollständige Ruhe eingestellt. Damit scheint der Zeitpunkt des Fleckenminimums erreicht zu sein und zwar ziemlich genau zusammenfallend mit dem Jahrhundertwechsel. Das vorige Minimum trat den römischen Beobachtungen gemäß in den letzten Monaten von 1889 und den ersten von 1890 ein; die Zwischenzeit beträgt somit gerade elf Jahre.

Guillaume in Lyon theilt für 1900 folgende Monatssummen der von den Flecken und Fackeln bedeckten Flächenräume mit, jene in Millionteln, diese in Tausendteln der sichtbaren Sonnenhälfte ausgedrückt [1]):

1900	Flecken	Fackeln	1900	Flecken	Fackeln
Januar	89	5·6	Juli	114	6·8
Februar	375	6·2	August	51	6·7
März	532	7·2	September	77	5·8
April	284	12·9	Oktober	359	4·6
Mai	417	7·7	November	55	7·0
Juni	480	7·6	Dezember	22	3·1
Summe	2177	47·2	Summe	678	34·0

Bei der geringen Größe der gesammten Flecken- und Fackelgebiete war ein Ueberwiegen der einen oder anderen Sonnenhemisphäre kaum nachzuweisen. Im ganzen Jahre waren 27

1) Comptes Rendus Bd. CXXXI, CXXXII.

nördliche und 26 südliche Flecken, 71 nördliche und 63 südliche Fackeln gezählt worden. Auf die vier Quartale entfielen der Reihe nach 42, 67, 59 und 53 Beobachtungstage; unter diesen waren 15, 21, 25 und 27, an denen kein Fleck sich gezeigt hat. Der größte Fleck des Jahres war vom 4.—15. Juli sichtbar; seine Oberfläche betrug 260 Milliontel (die Erdoberfläche würde etwa 168 Milliontel einnehmen). Schon im Juni war die Gruppe in ziemlich beträchtlicher Ausdehnung vorhanden und ist damals von T. Moreux am neuen Ausstellungsfernrohr von 125 cm Oeffnung in Paris beobachtet worden[1]. Der Kern des 36000 km großen Hauptflecks war der Sitz heftiger Umwälzungen, die man an darüber sich entwickelnden weißen Wolken und einer ihn durchquerenden Lichtbrücke studiren konnte. Im October war das Fleckenareal durch zwei benachbarte Flecken beträchtlich erhöht, deren Oberflächen 66 und 201 Milliontel betrugen.

A. L. Cortie in Stonyhurst hat auf den seit 1881 daselbst angefertigten 3454 Sonnenzeichnungen die Dauer der einzelnen Fleckengruppen ermittelt[2]. Größere Gruppen, die mindestens ein Tausendtel der sichtbaren Sonnenhälfte (5·9 Erdoberflächen) bedeckten, waren während der 225 Rotationsperioden in 115 Fällen aufgetreten. Je nach der Anzahl der Rotationen (zu 25·38 Tagen), welche eine einzelne Gruppe überdauert hat, vertheilen sich die 115 Gruppen wie folgt:

Rotationen	Gruppen	Proc.	Rotationen	Gruppen	Proc.
0 bis 1	28	24·3	4 bis 5	5	4·3
1 „ 2	34	29·6	5 „ 6	2	1·7
2 „ 3	24	20·9	6 „ 7	2	1·7
3 „ 4	19	16·5			

Außerdem kam noch eine Gruppe vor (der „Februarfleck" von 1892), welche fast 21 Rotationen (521 Tage) hindurch bestehen blieb. Die Hälfte aller größeren Gruppen überlebt aber kaum zwei volle Sonnenumdrehungen, und nur wenige dauern länger als vier Rotationen. Die Thätigkeit der Fleckenherde scheint zur Zeit der Fleckenmaxima eine sehr andauernde zu sein, während zur Zeit der Minima häufige Ruhepausen zwischen dem Erscheinen einzelner Flecken in dem gestörten Gebiete liegen.

1) Comptes Rendus Bd. CXXX p. 1742.
2) Monthly Notices Bd. LX p. 531.

Die römische Statistik der Protuberanzen ist bis zum Drucke dieser Zeilen noch nicht erschienen. Als eine für die jetzige geringe Sonnenthätigkeit als Ausnahme zu betrachtende Erscheinung wurde am 1. Juni von J. Fényi eine Protuberanz beobachtet, deren Spitze eine Höhe von 431″ (317 000 km) über dem Sonnenrande erreichte, während ihre untere Grenze von diesem 190″ (140 000 km) abstand. Die Aufstieggeschwindigkeit war durchschnittlich 334 km und ähnlich rasch schien die Dampfwolke noch längs der Sehrichtung sich fortzubewegen. Das Gebilde verschwand sehr bald wieder. Einige Stunden später erhoben sich in derselben Gegend noch zwei Protuberanzen, die aber nur zu Höhen von 80″ und 135″ gelangten.

Am Schlusse dieses Abschnittes des Jahrbuchs werden physikalische Versuche erwähnt werden, die mit der erfolgreichen Darstellung künstlicher Protuberanzen als einfacher Producte der Refraction eine hochinteressante Anwendung fanden. Wenn es danach kaum noch in Abrede gestellt werden kann, daß es sich bei den Sonnenprotuberanzen nur um optische Erscheinungen und nicht um wirkliche Gasausbrüche handelt, so behalten die Beobachtungen dieser scheinbaren Eruptionen gleichwohl ihren Werth. Jedes derartige Gebilde weist auf das Vorhandensein einer localen Gleichgewichtsstörung in der Sonnenatmosphäre hin; die Statistik der Protuberanzen ist und bleibt somit immer auch eine Statistik dieser Störungen. Enorme Protuberanzen lassen wohl auf viel umfangreichere Abnormitäten in den oberen Schichten des Sonnenballes schließen als kleine Flammenzungen, die ständig am Sonnenrande zu bemerken sind.

Die Sonnenfinsterniß vom 28. Mai 1900 ist an zahlreichen Orten gut beobachtet worden und hat manche für die Sonnenphysik bedeutungsvolle Ergebnisse geliefert. Die Aufmerksamkeit war naturgemäß hauptsächlich auf die Erscheinung der Corona und die Beschaffenheit der obersten Atmosphärenschichten der Sonne gerichtet, da diese Theile des Sonnenkörpers außerhalb totaler Finsternisse der Beobachtung nicht oder nur in beschränktestem Maße zugänglich sind. Im Gebrauch waren außer eigentlichen photographischen Fernrohren und Apparaten von langen und kurzen Brennweiten noch gewöhnliche Spectralapparate und namentlich prismatische Cameras, photographische Fernrohre mit einem Prisma (oder auch einem Gitter) vor dem

Objective. In den kurzen Augenblicken unmittelbar vor Beginn und nach Schluß der Totalität ist von der Sonne nur eine ganz schmale Sichel unverdeckt, die vom Objectivprisma in ein ebenso reines Spectrum zerlegt wird, wie im gewöhnlichen Spectroskope das schmale Streifchen, das man mittels des Spectroskopspaltes aus der Sonnenscheibe ausschneidet. Nur erscheinen die Linien jenes Sichelspectrums in der prismatischen Camera selbstverständlich alle sichelförmig. Die Spectrallinien der die ganze Sonne als Lichtkreis umgebenden Corona bilden sich entsprechend als Ringe ab. Je breiter die Sichel in der Mitte ist, desto tiefere Partien der Sonnenatmosphäre sind hier freigelegt. An den Sichelspitzen kommen dagegen nur noch die höchsten Theile zur Geltung. Aus den Längen der einzelnen sichelförmigen Spectrallinien läßt sich daher das Niveau absehen, in dem die die Linien liefernden Stoffe vorkommen.

Mit mehreren Cameras genannter Art hat N. Lockyer, der Santa Pola bei Alicante in Spanien als Station gewählt hatte, das Spectrum der Chromosphäre in verschiedenen Tiefen aufgenommen; daraus hofft er wichtige Schlüsse über die Vertheilung der Sonnengase in den verschiedenen Höhen ziehen zu können. Christie aus Greenwich beobachtete zu Ovar, Portugal. Seine Aufnahmen beim Beginn der Totalität zeigen das Sichelspectrum in zahlreiche Linien aufgelöst, aus denen besonders eine lange Reihe von 26 Wasserstofflinien sowie viele Eisen- und Titanlinien hervorzuheben sind. Der Unterschied im Verhalten dieser beiden Metalle ist sehr merkwürdig, indem die Titanlinien gleich den Wasserstofflinien in der ganzen Serie von Aufnahmen von 10^s vor der Totalität an hell erscheinen, während die Eisenlinien auf den ersten Aufnahmen noch als dunkle Linien auftreten wie im normalen Sonnenspectrum (Photosphärenspectrum). Der englische Astrophysiker J. Evershed hatte sich einen Ort in Nordafrika ausgesucht, der so dicht an der Südgrenze der Totalitätszone liegen sollte, daß die völlige Verdeckung der Sonne durch den Mond nur eine halbe Minute dauern konnte. Da man aber bei den englischen Vorausberechnungen, wie sich nachträglich ergab, einen um etwa 1″ zu großen Werth für den Monddurchmesser angenommen hatte, so sah sich Evershed getäuscht; an seiner Station kam es überhaupt nicht zur eigentlichen Totalität. Trotzdem hat er aber seinen Zweck erreicht, die Sonnenatmosphäre

beim Südpol spectroskopisch zu untersuchen. Mit zwei Instrumenten konnten von der lange dauernden Polarsichel je 16 Aufnahmen gemacht worden. Vom eigentlichen Sonnenrand (Photosphäre) war noch ein kleines Streifchen frei, jedoch mit Unterbrechungen, die von hohen Mondbergen verursacht waren. Davon wurde ein continuirliches Spectrum mit den dunklen Fraunhofer'schen Linien erhalten und daneben sowie in den Lücken lag das aus hellen Linien zusammengesetzte Chromosphärenspectrum, das von 350 bis 510 $\mu\mu$ reichte. Selbst über das continuirliche Spectrum hinweg lassen sich die hellen Linien verfolgen, namentlich im Ultraviolett. Eine Vergleichung des so erhaltenen Chromosphärenspectrums am Südpol mit dem bei früheren Finsternissen in mäßigen Sonnenbreiten aufgenommenen zeigt eine gute Uebereinstimmung; daraus folgt, daß die Chromosphäre am Aequator der Sonne wie an den Polen dieselbe Beschaffenheit besitzt. Am Morgen vor der Finsterniß hat Evershed Protuberanzen beobachtet und deren fünf gesehen, für die er die Höhen zu 50″, 15″, 130″, 25″ und 20″ bestimmte.

Campbell von der Licksternwarte erhielt ein Spectrum des Sonnenrandes mit 600 hellen, scharfen Linien. Huff aus Washington machte mit einem mit Objectivgitter versehenen Instrumente drei werthvolle Aufnahmen. Die erste im Moment des Verschwindens der Sonne erhalten, zeigt Protuberanzen mit vielen Einzelheiten im Lichte der Calciumlinien H und K und andere im Wasserstoff- und Heliumlicht. Drei Kohlenstoffbänder sind sehr hell in den Atmosphärenschichten von 160 bis 320 km und schwächer werdend bis 650 km Höhe erkennbar. Die dritte unmittelbar nach dem Ende der Totalität gewonnene Aufnahme läßt eine Verschiebung der hellen gegen die Fraunhofer'schen Linien hervortreten, die man mit dem verschiedenen Ursprung der beiden Linienarten in der Chromo- und der Photosphäre erklären könnte. Bei der ersten Aufnahme stehen zwischen H und K allein 20 Linien, das würde für das ganze 25 cm lange Spectrum von 300 bis 600 $\mu\mu$ 1500 Linien geben, falls es überall gleich scharf eingestellt gewesen wäre. Ein anderer Theilnehmer der Washingtoner Expedition, Prof. Lord, hat von dem „blitzartigen" Aufflammen des Chromosphärenspectrums (kurz „Blitzspectrum" genannt) beim Beginn der Totalität eine gute Aufnahme mit 150 Linien zwischen D und $H\gamma$ erhalten, trotzdem die Belichtung in

Folge eines Versehens nur einen kleinen Bruchtheil einer Secunde betrug. Jewell schloß aus dem direct beobachteten (pfeilförmigen) Aussehen der hellen Sichellinien, von denen einzelne bis 10^s nach Beginn und 10^s vor Ende der Totalität zu erkennen waren, daß die Chromosphäre von der oberen zur unteren Grenze bedeutend an Dichte zunimmt und hier allmählich in die Photosphäre übergeht.

Besondere Hervorhebung verdienen die eingehenden Mittheilungen von E. B. Frost über seine Beobachtungen auf der Yerkes-Expedition zu Wadesboro (Carolina) [1]). Eine Minute vor der Totalität stellte er sein Fernrohr mit Objectivgitter auf die Sonnensichel, in deren Spectrum nun die Fraunhofer'schen Linien erschienen und immer schärfer wurden, je mehr die Sichel sich verschmälerte, „ein Aequivalent für einen engen Spectroskopspalt.“ Die helle Heliumlinie D_3 erschien als glänzende Sichel, durch einige Protuberanzen etwas deformirt, ungefähr 10^s vor der Totalität. Ihr folgten nach und nach andere helle Linien, die erwartete Umkehrung sämmtlicher im Gesichtsfelde befindlichen dunklen Linien trat jedoch nicht ein, jedenfalls nicht in so überraschender Weise, wie sie von anderen Beobachtern z. B. Young bei früheren Finsternissen beschrieben worden ist. Auch am Ende der Totalität fand Frost die Entwicklung heller Chromosphärenlinien nicht übermäßig glänzend.

Die Aufnahmen geschahen an zwei photographischen Cameras, eine mit einem Satze von drei Prismen, die andere mit einem Gitter vor dem Objectiv. Auf beiden Reihen von Spectralbildern verrathen die stärkeren unter den hellen Linien Spuren von Verwaschenheit auf der Seite gegen das violette Ende des Spectrums, während sie gegen Roth scharf begrenzt sind. Diese mit verschiedenen Instrumenten constatirte Eigenschaft muß wohl reell sein; an den dunklen Linien war nichts dergleichen wahrzunehmen. Vor und nach der Totalität wurden Spectralaufnahmen der Sichel gemacht, die noch einen schmalen Theil der Photosphäre enthalten („Kantenspectra“); unmittelbar während des Beginns und des Endes der Totalität sind die Chromosphärensicheln aufgenommen.

Auf der ersten Kantenaufnahme sieht man ein kräftiges 4 mm breites continuirliches Spectrum der Photosphäre, das an

1) Astrophys. Journal Bd. XII, p. 307.

einer Stelle der ganzen Länge nach von einer 0,2 mm breiten Unterbrechung durchsetzt wird, entsprechend einer Lücke des hellen Sonnenrandes, die von einem beträchtlich hohen Mondkrater von 75 km Durchmesser erzeugt war. Die stärkeren hellen Linien kreuzen diese Lücke, ein Zeichen dafür, daß ihr Ursprung in einem nicht von diesem Krater verdeckten Niveau der Chromosphäre liegt. Sonderbar genug weist eine Anzahl dunkler Linien eine deutliche Verbiegung auf bei ihrer Fortsetzung jenseits der Lücke. Auf dem anderen Kantenspectrum (nach der Totalität) ist eine ähnliche Unterbrechung vorhanden, aber sowohl die dunklen wie die hellen Linien kreuzen sie. Offenbar war im letzten Theil der Aufnahmedauer der Mond soviel weitergelaufen, daß die anfänglich noch verdeckte Photosphärenpartie wieder enthüllt wurde.

Im ersten Kantenspectrum findet man sämmtliche kräftigeren dunklen Linien des Sonnenspectrums als dunkle Sichelbogen, die in vielen Fällen deutlich in helle Spitzen verlaufen. „Es ist sicherlich von größter Wichtigkeit zu ermitteln, welche Linien eine solche Umkehrung erfahren, da von dieser Entscheidung die Frage der Existenz einer niedrigen Dampfschicht am Grunde der Chromosphäre abhängt, der sogenannten umkehrenden Schicht, welche durch ihre Absorption die dunklen Linien des Sonnenspectrums erzeugt.“ Auf der zweiten Kantenaufnahme sind nur sehr wenige dunkle Linien zu finden, bei denen die hellen Spitzen zu fehlen scheinen. Die hellen Chromosphärenlinien, die man das Spectrum der Photosphärenkante, dem die dunklen Linien angehören, kreuzen sieht, zeigen theilweise nicht dieselbe Krümmung wie letztere. Bisweilen greifen die dunklen Linien in die hellen wie eine Pfeilspitze ein, was man auch häufig im Protuberanzenspectrum beobachtet. In anderen Fällen hat ein allmählicher Uebergang der dunklen in die hellen Linien statt. Auf der ersten Aufnahme liegen viele helle Linien an der dem Violett zugewandten (convexen) Seite der dunklen, einige Ausnahmen kommen aber vor. Die Ausnahmen dieser Regel scheinen auf dem zweiten Kantenspectrum häufiger zu sein, wo die concave Seite der dunkeln Sicheln dem Violett zugekehrt ist. Die Verschiebung überschreitet kaum 0·01 $\mu\mu$.

Im Moment des Totalitätsanfangs wurden zwei Aufnahmen des „Blitzspectrums“ erhalten; die eine zeigt 80, die

andere 265 helle Linien. Die dunklen Linien sind auf letzterer sehr unscheinbar. Fünf kräftigere derselben sind im Sonnenspectrum recht schwach, stammen also wahrscheinlich aus einer sehr tiefen Schicht. Wie die Messungen beweisen, sind auch auf dieser Aufnahme die hellen Linien etwas gegen Violett gerückt im Vergleich zu den dunklen. Aus der Länge der Bogen, über welche sich die einzelnen Sichellinien ausdehnen, berechnet Frost folgende Höhen der Ursprungsschichten (1″ ungefähr 740 km), der betreffenden Stoffe:

Element	Linien	Höhen
Helium	447·1	8″
Wasserstoff	$H\gamma$, $H\delta$	8″, 7″
Strontium	421·5, 407·8	3″, 4″
Chrom	427·7, 425·4	2″, 3″
Scandium	432·1	3″
Calcium	422·6	2″
Eisen	425·0	0·5″

Die meisten Bogen sind nicht länger als die der Eisenlinien, woraus man schließen kann, daß die Schichten, welche die größte Mehrheit der hellen Linien erzeugen, nicht höher als 1″ sich erstrecken.

Von 382 hellen Linien, deren Lage Frost gemessen hat, sind 260 sicher mit dunklen Sonnenlinien nach Rowland's Verzeichniß zu identificiren. Umgekehrt findet man im untersuchten Spectralgebiete einen großen Theil der Rowland'schen Linien als helle Linien vor, und das Fehlen des Restes erklärt sich aus geringer Stärke oder mangelndem Contrast gegen den Spectralgrund. Damit ist N. Lockyer's Behauptung vom Jahre 1898, daß nur sehr wenige Photosphärenlinien im Spectrum der Chromosphäre vorkämen, widerlegt.

Ihrem chemischen Ursprung nach vertheilen sich jene 260 hellen Linien wie folgt: Eisen 102, Titan 23, Chrom 11, sowie Coincidenzen mit Doppellinien, von denen eine Componente einem dieser drei Elemente angehört, noch 26; je fünf Linien stammen von Calcium, Mangan und Vanadium, je vier von Nickel, Scandium und Zirkon, je drei von Wasserstoff, Helium, Strontium, Lanthan, Kobalt und Kohlenstoff, zwei von Barium und endlich je eine Linie von Cerium, Neodym und Yttrium (?). Von 41 Linien ist der Ursprung unbekannt. Daß die Nickellinien, die im Sonnenspectrum an Häufigkeit nur den Eisenlinien nachstehen,

hier so wenig vertreten sind, rührt von ihrer Seltenheit in dem zufällig untersuchten Spectralgebiete her. Auffällig ist dagegen, daß eine größere Zahl starker Manganlinien nicht als helle Linien auftreten, woraus zu schließen sei, daß dieses Element hauptsächlich in einer der Photosphäre benachbarten Schicht vorkommt.

Zwischen den hellen Linien und den Lockyer'schen „verstärkten" Linien (die im Spectrum des heißen Funkens breiter erscheinen als im Bogenspectrum des betreffenden Elementes) findet Frost keine nähere Beziehung. Einige der verstärkten Linien sind da, andere nicht oder sind zur Messung zu schwach. Irgend ein Rückschluß auf erhöhte Temperatur in der umkehrenden Schicht ist demnach unzulässig.

Das Ergebniß der Frost'schen Untersuchungen besteht also in dem Nachweise, daß im Chromosphärenspectrum Lichtlinien genau am oder unmittelbar neben dem Ort der dunklen Fraunhofer'schen Linien des Photosphärenspectrums auftreten. Fast zwei Drittel der gemessenen Linien gehören Metallen der Eisengruppe an. Ferner läßt sich eine Höhenschichtung, die wenigstens annähernd den Molekulargewichten der Elemente entspricht, nicht verkennen.

Sehr genaue Werthe der Wellenlängen hat auch H. C. Lord für 229 helle Linien erhalten [1]). Unter den Linien, die aus mehr als 1600 km Höhe stammen, sind besonders drei Helium- und Parheliumlinien hervorzuheben (471·367, 447·183 und 591·580), sowie eine Linie von der Wellenlänge 468·628 $\mu\mu$, die nach ihrem Verhalten sicher von einer nahen Nickellinie verschieden ist. Eine nicht geringe Wahrscheinlichkeit spricht für die Identität mit Rydberg's rechnerisch bestimmten ersten Linie der Hauptlinienreihe des Wasserstoffs (Jahrb. XXXIV, 96), 468·79 $\mu\mu$, die sich anscheinend und zwar als sehr helle Linie bei den Sternen vom V. Spectraltypus findet.

Auch in der Erforschung der Corona hat sich die letztjährige Finsterniß sehr fruchtbringend erwiesen. Die Gestalt dieses Lichtkranzes hatte die größte Aehnlichkeit mit seiner Erscheinung in den Jahren 1878, 1889 und auch 1898, und ist deshalb dem Coronatypus zur Zeit des Minimums der Oberflächenthätigkeit

1) Astrophys. Journal Bd. XIII p. 149.

der Sonne zuzurechnen. Die Hauptentwickelung der Corona beschränkt sich auf die Nähe der Aequatorebene der Sonne, während zu Zeiten der Fleckenmaxima die Hauptausläufer aus höheren Sonnenbreiten auszustrahlen scheinen. R. Copeland beschreibt das Bild der Finsterniß folgendermaßen: „Zwölf Minuten vor der Totalität begann der Himmel sehr rasch zu dunkeln. Als die Lichtsichel zu einem dünnen Faden zusammengeschrumpft war, löste sich von ihr ein äußerst heller Lichtbüschel gleich einem glänzenden Sterne los und verschwand nach fünf Secunden mit den letzten Resten der Sichel. Das Sonnenlicht hatte jedenfalls durch ein tiefes Thal am Mondrande seinen Weg zur Erde gefunden. Nachdem noch kurz vor der Totalität die rascheſten Veränderungen am Sonnenrande beobachtet waren, sah man sofort nach deren Eintritt in absoluter Ruhe und Beständigkeit das Bild der Corona leuchten. Diese glich auffällig der von 1878. Unten war ein breiter Doppelstreifen gleich dem ausgebreiteten Schweife einer Taube, symmetrisch zum Sonnenäquator. Entgegengesetzt davon stand ein einzelner großer spitzer Strahl, der in einen viel schwächeren, dem unteren ähnlichen und symmetrischen Streifen eingehüllt war."

Die Länge der Strahlen wurde sehr verschieden geschätzt und auch die photographischen Aufnahmen sind je nach der Art der Apparate ungleich ausgefallen. Nach Christie erstreckten sich die östlichen Ausläufer 2°, die westlichen 2¾° weit von der Sonnenmitte. Auf Lockyer's Station ergaben die Aufnahmen für den längsten Strahl im Nordostquadranten eine Ausdehnung von 2¼°, während Campell dafür 2° angiebt. Im übrigen war fast gar keine Structurdifferenz im Coronalichte zu erkennen, das namentlich im niedrigsten Theile bis 2′ oder 3′ Höhe gänzlich gleichförmig erschien. In diesem Sachverhalte kommt wieder die allgemeine Beziehung der Form der Corona zum Zustande der Sonnenoberfläche zum Ausdruck. Auf dieser herrschte große Ruhe, die Folge ist auch eine geringe Störung der im Coronagebiete vorhandenen Stoffe. Im einzelnen ist dagegen so wenig wie früher ein directer Zusammenhang der Strahlen und Ausläufer der Corona mit den am 28. Mai gerade am Sonnenrande sichtbaren Protuberanzen zu erkennen, und zwar jedenfalls deshalb, weil weder diese Ausbrüche noch jene Streifen thatsächlich am Sonnenrande standen, sondern auf mehr oder weniger

weit vom Rande entfernten Punkten der (sichtbaren oder unsichtbaren Hälfte der) Sonnenoberfläche basirten. Von Burckhalter wurde die Corona mit einem Apparate aufgenommen, bei dem durch verschiedene Blenden automatisch die Belichtungsdauer von den äußersten schwächsten Theilen zu den innersten hellen immer mehr verkürzt wurde (von 8·0^s auf 0·04^s für die Strahlen im Abstande von 110′ und 16′ vom Mondmittelpunkt). Hier kann man kürzere Strahlen auf längere sich projiciren sehen, wobei jene vielleicht nur die äußersten Enden solcher Strahlen sind, die in der diesseitigen Sonnenhälfte weit vom Rande der Scheibe entfernt entspringen.

Der Untersuchung des Coronaspectrums bereitete dessen geringe Helligkeit erhebliche Schwierigkeiten. Dazu kam die verhältnißmäßig kurze Dauer der Totalität, weshalb für photographische Aufnahmen nur wenig Zeit zur Verfügung stand. Einige Aufnahmen verunglückten noch, weil die Totalität um mehrere Secunden früher endete, als man unter Zugrundelegung eines zu großen Monddurchmessers berechnet hatte. Young nnd Whitney suchten vergeblich im Spectrum die grüne Hauptlinie; auch eine von Young erhaltene Aufnahme von 90^s Dauer zeigt sie nicht. Lockyer's Aufnahmen weisen die ringförmigen Coronalinien 530·37 (grün), 423·1 (blau) und 398·70 (violett) und vielleicht noch andere auf. Alle diese Ringe besitzen ein von den chromosphärischen Bogenlinien gänzlich abweichendes Aussehen, ihre größte Helligkeit haben sie in anderen Regionen als diese. Die grüne Linie ist besonders kräftig an zwei Stellen, während die violette viel gleichmäßiger in Helligkeit und in ihrem ganzen Verlaufe erscheint. Dieser Unterschied deutet auf verschiedenen stofflichen Ursprung beider Lichtgattungen hin. Newall photographirte das Coronaspectrum mit 49^s Dauer. Die Intensität des im wesentlichen continuirlichen Spectrums nimmt von 2·5′ Entfernung vom Rande ab und ist in 3·5′ Abstand völlig erloschen. Fraunhofer'sche Linien sind überhaupt keine vorhanden. Copeland fand bei directer Beobachtung das continuirliche Spectrum recht auffällig, die grüne Linie fehlte. Christie erhielt photographisch ein continuirliches Spectrum von F bis H, in dem acht helle Linien über das Spectrum hinausragend deutlich und einige kürzere schwächer sichtbar waren. Auch hier fehlte die grüne Linie, „vielleicht weil die Platte wenig grünempfindlich

war". Frost hatte seinen Spectralapparat zur Aufnahme der Corona auf die blaue Region eingestellt. Die Belichtung dauerte 30ˢ und lieferte ein offenbar von der Corona stammendes recht kräftiges continuirliches Spectrum, das aber in den Aequatorgegenden nur 1' hoch, bei den Polen noch niedriger war. Der blaue Lichtring 423·0 $\mu\mu$ ist fast ganz gleichförmig und ohne Detail, das mit der strahligen Coronaform in Beziehung gebracht werden könnte. Seine Breite erreicht nur 40". Weiter sind noch zwei Coronalinien bei 431·1 und 431·8 vorhanden sowie mehrere helle Chromosphärenlinien von total anderem Aussehen. Dunkle Linien konnten auf der Platte nicht entdeckt werden. Eine von Campbell erlangte Photographie von 20ˢ Dauer zeigt die hervorragendsten Linien der Protuberanzen, die Coronalinien 369 und 423 und die grüne Hauptlinie, letztere besonders deutlich bei den Fleckenzonen auf der östlichen Seite der Sonne.

Da die sonstigen Spectralberichte nichts wesentlich abweichendes bieten, so mögen nun noch zwei andere Gattungen von Beobachtungen Erwähnung finden, die sich auf die Polarisation des Lichtes und auf die Wärmestrahlung der Corona beziehen.

Turner und Newall benützten zwei „polariskopische Cameras", mit denen sie Bilder der Corona erhielten, die deutliche Polarisationsstreifen aufwiesen. Ueber der dunklen Mondscheibe fehlten die Streifen. Ueberhaupt schien diese dunkler zu sein als der Himmelsgrund, dessen schwaches Leuchten, wie Newall denkt, vielleicht von feinvertheiltem Stoffe außerhalb der Mondbahn stammen könnte. Landerer bestimmte mit einem Photopolarimeter von Cornu das Verhältniß des polarisirten zum gesammten Coronalicht zu 0·52, also etwas größer als die Hälfte.

Die Wärmestrahlung wurde von Deslandres zu Argamasilla in Spanien mit einem eigens construirten Instrumente untersucht und gleich der Hälfte der Gesammtstrahlung der betreffenden Stelle bei unverfinsterter Sonne ermittelt. Nicht entscheidend sind Beobachtungen von Hale und Ellerman, die ein Langley'sches Bolometer und einen 20zöll. Hohlspiegel benutzten, aber erst kurz vor Ende der Totalität die Wärmeprüfung beginnen konnten. Ein Unterschied der Strahlung der Corona und des Himmels zusammen gegen die Strahlung des Himmels allein war nicht zu bemerken. Langley selbst, der die Expe-

dition des Smithsonschen Institutes leitete und in Wadesboro beobachtete, kam zu folgenden Ergebnissen [1]): Die Coronastrahlung wurde am Bolometer wahrgenommen und bewirkte eine mindestens 5 mm größere Ablenkung der Galvanometernadel als der dunkle Mond. Die von der Erdatmosphäre während der theilweisen Verfinsterung der Sonne reflectirte Wärme ist jedoch erheblich größer als die Strahlung der Corona. Die Corona wirkte als kühler Körper auf das Bolometer im Vergleich mit den Wänden des Beobachtungsraumes, in dem überall nahe gleiche Temperatur geherrscht haben muß. Die Wärmestrahlung der Corona ist also sehr gering, während der weniger helle Vollmond durch die von ihm uns zugesandte Wärme enorme Ausschläge am Bolometer hervorruft.

In den vorerwähnten Ergebnissen stoßen wir auf mehrere Widersprüche. Wenn etwa die Hälfte des Coronalichtes reflectirtes Sonnenlicht ist, weshalb bemerkt man dann keine Fraunhofer'schen Linien und warum fehlt dann eine entsprechende Menge von Sonnenwärme? Wenn letztere von den Stofftheilchen der Corona absorbirt wird, warum strahlen dann diese Körperchen nicht selbst eine große Wärme aus? J. Scheiner hat für die Corona mit Rücksicht darauf, daß ihr Spectrum in der Hauptsache continuirlich ist und nur vereinzelte helle aber keine dunklen Linien enthält, die Erklärung gegeben [2]) (die übrigens schon früher von Huggins ausgesprochen wurde), daß die Corona großentheils aus Meteoriten bestehe, die in der unmittelbaren Nähe bei der Sonne zum Glühen erhitzt seien. Die effective Temperatur eines die ganze Sonnenstrahlung aufnehmenden Körpers im Abstande eines halben Sonnendurchmessers von deren Oberfläche wäre 4160°. Wie auch ein solcher Körper physikalisch beschaffen sein möge, so sei es doch gewiß gestattet, seine wirkliche Temperatur auf mindestens 1000° zu schätzen, was zum Aufglühen genügen würde. Die minimale Wärmestrahlung der Corona macht diese Theorie, die an sich selbstverständlich erscheint, unannehmbar.

R. W. Wood hat eine neue, durch Versuche gestützte Coronatheorie aufgestellt, welche den wichtigsten Beobachtungsthatsachen wenigstens nicht widerspricht [3]). Er bemerkte, daß eine Gas-

1) Science Bd. XI p. 975.
2) Astron. Nachr. Bd. 152 S. 369.
3) Astrophys. Journal Bd. XIII p. 68.

flamme, die von einem kräftigen Sonnenstrahle getroffen wurde, in einem reinen blauweißen Lichte glänzte, das von der Zerstreuung des Sonnenlichts durch die winzigen Kohlentheilchen der Flamme stammte. Das Licht zeigte deutlich die Fraunhofer'schen Linien, die aber bei Schwächung des Sonnenstrahles verschwanden, so daß dann nur ein continuirliches Spectrum übrig blieb. Das zerstreute Licht war in bestimmten Richtungen polarisirt. Dasselbe gewährte also die gleichen Verhältnisse wie die Corona: Theilchen, die mit continuirlichen Spectrum glühen, und ein polarisirtes Sonnenspectrum reflectiren, in dem jedoch die längeren Wellen, das rothe und orangefarbene Licht, fehlen. Wenn man annimmt, daß die Coronapartikel ähnlich klein sind, so würde sich die geringe Wärmestrahlung damit erklären, daß nur die Sonnenstrahlen kürzerer Wellenlängen reflectirt werden. Beim Kalklichte und noch mehr beim Auerlichte erfolgte die Reflexion des Sonnenlichtes schon bei einer viel geringeren Intensität des letzteren, im Vergleich zur Reflexion oder Zerstreuung an den schwarzen Kohletheilchen; die Temperatur der glühenden Partikel dürfte in der Gasflamme wie im Gasglühlicht nicht wesentlich verschieden sein. Man kann es daher für wahrscheinlich halten, daß die Coronatheilchen verhältnißmäßig geringe Eigenwärme besitzen und trotzdem die Sonnenstrahlen stark reflectiren. Da vermuthlich in der Corona starke und unregelmäßige Bewegungen herrschen, können die Fraunhofer'schen Linien derart verbreitert und so verwischt werden, daß sie sich nicht mehr dunkel genug vom Spectralgrunde abheben. Ihr Fehlen wäre daher blos ein scheinbares. Als Beweis für das Vorhandensein mannigfacher Strömungen in der Corona führt Wood die Breite der grünen Coronalinie in Campbell's Aufnahmen an; er sieht keine Ursache, weshalb diese Bewegungen der glühenden Coronadämpfe nicht auch den reflectirenden Theilchen zugeschrieben werden sollten.

Auch über eine Reihe Versuche anderer Art berichtet Wood [1]), durch die es ihm gelungen ist, die eigenthümlichen Spectralzustände am Sonnenrande nachzuahmen; er hat nämlich ein Spectrum mit hellen Linien erhalten unter Benützung von Licht, das seinem Ursprunge nach ein continuirliches Spectrum besaß. Die hellen Linien wurden erzeugt durch anomale Brechungen in glü-

1) Astroph. Journal Bd. XIII p. 63.

henden Metalldämpfen. Er stellte unter eine ebene Gypsplatte eine Bunsenflamme. Eine Stelle der Platte neben der Flamme wurde von Sonnenlicht getroffen und strahlte dieses nach allen Seiten zurück. Der Lichtfleck konnte mit einem kleinen Spectroskope durch die Flamme hindurch beobachtet werden und zeigte ein continuirliches Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien. Das Spectroskop befand sich seitlich und nur wenig tiefer als die untere Fläche der Platte. In die Flamme war Natrium gebracht worden, dessen Dampf bei der Berührung mit der kalten Platte eine starke Abkühlung erfuhr, womit jedenfalls eine beträchtliche Zunahme der Dichte in der Nähe der Platte verbunden war. Bei frischer Zufuhr von Natrium verschwand das Sonnenspectrum und in dem matten Flammenspectrum standen zwei helle gelbe Linien fast genau am Orte der Natriumlinien. Wurde nun aber das Sonnenlicht abgehalten, so erloschen die gelben Linien sofort. Ihr Licht kam also nicht von dem Natrium selbst, sondern es war abgelenktes Sonnenlicht. Eine genaue Prüfung ergab, daß die Linien auf der dem violetten Ende des Spectrums zugewandten Seite des Ortes der Natriumlinien standen. Aehnliche Versuche wurden mit gutem Erfolg unter Anwendung von Bogenlicht statt Sonnenlichtes an Natrium, Kalium und Thallium gemacht. Es ist leicht experimentell nachzuweisen, daß das Brechungsvermögen von Metalldämpfen für Licht, dessen Wellenlänge sehr wenig verschieden ist von der Wellenlänge der Emissionslinien der betreffenden Metalle, ein ganz anderes ist als für sonstiges Licht. Finden sich in einem solchen Dampfe, wie bei Wood's Versuch in Natriumdampf, locale Unterschiede der Dichte, so daß man gewissermaßen von einem Dampfprisma sprechen könnte, dann ist die Ablenkung des gelben Lichts, das im continuirlichen Spectrum unmittelbar neben dem Ort der Natriumlinien liegt, eine abweichende von der des übrigen Lichts, und zwar erfolgt sie auf beiden Seiten einer solchen Linie in entgegengesetztem Sinne.

W. H. Julius in Amsterdam hat auf diese anomalen Lichtbrechungen das Erscheinen heller Linien in der Chromosphäre zurückgeführt[1]). Er geht von der Schmidt'schen Sonnentheorie (Jahrb. XXVIII, 24, XXIX, 10) aus, daß die Sonnenober-

1) Astron. Nachrichten Bd. 153 S. 433.

fläche keine wirkliche Oberfläche, an der etwa flüssige und gasförmige Theile der Sonne an einander grenzen, sondern jene Schicht des durchaus gasförmigen Sonnenballes sei, deren Radius gleich dem Krümmungsradius der aus dem Sonneninneren kommenden Lichtstrahlen ist. Passirt dieses weiße Licht in den oberen Sonnenschichten Stellen abweichender Dichte, die wohl nirgends fehlen werden, so werden die Strahlen, deren Wellenlängen denen der Fraunhofer'schen Linien nahe aber nicht ganz identisch sind, anders abgelenkt als die anderen Strahlen; neben den dunklen Linien ist Licht verschwunden, sie werden breiter. Das abgelenkte Licht ist in ganz andere Gebiete der Sonne gerathen, man findet es als scheinbare Umkehrung der Fraunhofer'schen Linien in der deshalb die „umkehrende“ genannten Schicht wieder. Die obigen Finsternißberichte heben nun wiederholt kleine Differenzen der Wellenlängen der hellen gegen die entsprechenden dunklen Linien hervor (Huff, Frost); in Wirklichkeit sind es eben nicht die hell gewordenen Fraunhofer'schen Linien, sondern es ist „Nebenlicht“. In ähnlicher Weise könnte das Bild einer Protuberanz durch das aus dem Sonneninneren stammende Photosphärenlicht erzeugt werden, das eine Fleckenregion, ein Gebiet voll Dichtedifferenzen, passirt hat. Hier wäre es namentlich das Licht von etwas kleinerer oder größerer Wellenlänge als das einzelner Wasserstoff-, Helium-, Calcium-, bisweilen auch anderer Metalllinien, das uns ein scheinbar in großen Höhen der Sonnenatmosphäre befindliches Zerrbild des schlierigen Fleckengebiets liefert. Wood hat bei einem Versuche eine solche „Protuberanz“ künstlich hervorgerufen, „eine flackernde Flamme von intensivem Glanze, die in einem stark zerstreuenden Prisma völlig scharf erschien, die jedoch nur in abgelenktem Lichte von der Kohlenspitze einer Bogenlampe leuchtete.“ Linienverbreiterungen, scheinbare starke Verschiebungen und Verbiegungen vor allem heller Protuberanzlinien könnten, wenigstens zum Theile, in das Gebiet dieser „anomalen Dispersion“ fallen. Ein Theil dieser Erscheinungen mag ja immerhin reell sein, es mögen auch thatsächlich in den oberen Regionen der Sonne vorkommende Gase helle Spectrallinien liefern, allein es ist nie außer Acht zu lassen, daß nach den Gesetzen der Optik ganz gleiche Erscheinungen auftreten müssen, deren Grund und Ursache ganz anderer Art ist.

Die analoge terrestrische Erscheinung zu den Protuberanzen

wird Fata Morgana genannt. Ein schönes und recht bezeichnendes Beispiel wird von L. Brenner beschrieben[1]). Er sah im August 1900 von Rovigno aus den Meereshorizont aufgeregt wie von einem Sturm und doch herrschte in der Nähe Windstille. Ein Schiff am Horizont schien bald in die Luft geschleudert, bald von den Wellen verschlungen. „Der Rand des Meeres war besetzt von Protuberanzen, die in auffälligster Weise an die der Sonne erinnerten.“ Darf man da nicht auch die Eruptionen am Sonnenrande wenigstens theilweise als blose Producte abnormer Lichtbrechungen in der Sonnenatmosphäre auffassen, zumal wenn durch diese Erklärung viele sonst ganz wunderbar scheinende Vorgänge, Geschwindigkeiten riesigster Größe und plötzliche Aenderungen derselben, sich einfach als optische Täuschungen deuten lassen?

Prof. H. Ebert in München, der sich mit Versuchen über anomale Dispersion glühender Metalldämpfe beschäftigt, tritt den von Julius ausgesprochenen Schlußfolgerungen voll und ganz bei[2]). Auch er hat künstliche Protuberanzenbilder dargestellt, die meist wie die der Sonne eine pfeilspitzenartige Gestalt besaßen. „Demnach dürfte in der That, sagt dieser erfahrene Physiker, den unregelmäßigen Brechungen in an sich unscheinbaren und nur schwach bewegten, auf der Sonnenoberfläche lagernden Metalldampfmassen eine große Rolle bei dem Protuberanzenphaenomen zuzuschreiben sein und zwar unabhängig von jeder Sonnentheorie.“

Die Planeten und ihre Monde.

Seit zwei Jahren ist der bekannte amerikanische Astronom T. J. J. See auf der Marinesternwarte zu Washington, dem Nationalobservatorium der Vereinigten Staaten angestellt. Er beobachtete mit dem großen Refractor, dessen 26zölliges Objectiv neu geschliffen worden war, enge Doppelsterne und führte Messungen von Planetendurchmessern aus. Um die Planetenränder recht scharf sehen zu können, brachte See vor dem Ocular kleine Glaszellen an, die mit farbenabsorbirenden Flüssigkeiten gefüllt waren, ein schon vor 15 Jahren von Mittenzwey in Gotha vorgeschlagenes Verfahren. So wurde durch eine Lösung von

1) Bulletin Société Belge d'Astr. Bd. VI p. 24.
2) Astron. Nachrichten Bd. 155 S. 177.

doppeltchromsaurem Kalium das secundäre Spectrum, der blaue Farbensaum um alle im 26-Zöller beobachteten Objecte, zum Verschwinden gebracht. Pikrinsäure und Kupferchlorid in Wasser oder Alkohol löschten außer dem blauen auch den rothen Rand völlig aus, der bei der unvollkommenen Achromasie des Fernrohres noch die Bilder der Sterne und besonders der Planeten unscharf erscheinen ließ. Derartige Hilfsmittel machten es See möglich, recht gut unter einander harmonirende Messungen der einzelnen Planeten zu liefern. Nur den Neptun maß er ohne Anwendung von Absorptionszellen, da diese damals noch nicht vollendet waren. Zur Zeit dieser Beobachtungen war die Atmosphäre um Washington mit vielem Rauch erfüllt, der nach der Ansicht von See ebenso wie die genannten Zellen gewirkt und das Bild des Planeten sehr scharf und ruhig gemacht habe. Die von See erhaltenen Durchmesser, bezogen auf mittlere Entfernung der einzelnen Planeten, bei der Venus auf die Entfernungseinheit (eine Sonnenweite), sind [1]):

Planet	Durchmesser	
	scheinb.	wahrer
Venus	16·800″	12176 km
Jupiter, Aequ.	38·401	144731 „
„ Polar	35·921	135383 „
Jupitermond I	0·672	2533 „
„ II	0·624	2352 „
„ III	1·361	5130 „
„ IV	1·277	4642 „
Saturn Aequ.	17·448	120617 „
„ Polar	15·681	108408 „
Ring I, äuß. Durchm.	40·304	278640 „
„ inn. „	34·787	240500 „
Ring II, äuß. Durchm.	33·951	234720 „
„ inn. „	25·952	179420 „
Florring, inn. „	20·582	142300 „
Trabant Titan	0·487	3366 „
Uranus Aequ.	3·320	45880 „
Polar	3·280	
Neptun	2·008	43740 „

Der wahrscheinliche Fehler des Resultats ist beispielsweise beim Jupiter kaum 0·05″ oder der 8000. Theil des ganzen

1) Astron. Nachrichten Bd. 153 und 154.

Durchmessers, das sind noch keine 200 km. Die „wahren Durchmesser" gelten für die Sonnenparallaxe 8·80".

Der Durchmesser der Venus stimmt genau mit dem Werth, der sich nach Auwers' Berechnung aus den Heliometerbeobachtungen gelegentlich des letzten Venusdurchgangs ergeben hat. Der Planet stand damals vor der hellen Sonnenscheibe und schien infolge dessen seiner jedenfalls ziemlich hohen Atmosphäre beraubt; nur der feste Planetenball war auf dem glänzenden Hintergrunde als schwarze Scheibe erkennbar. Den gleichen Effect haben nun offenbar die Absorptionszellen von See, indem sie die Venus um den Betrag der Atmosphärenhöhe abgeblendet haben. In ähnlicher Weise sind zweifellos auch alle übrigen Durchmesserwerthe zu klein ausgefallen, wie eine Vergleichung mit den einwandsfreien Messungen Barnard's zeigt, die das Jahrb. XXXIV, 52 mitgetheilt hat. Daß der Fehler den Messungen von See zur Last fällt, geht aus folgenden Erwägungen zwingend hervor. Der I. Jupitermond hätte nach See eine 3250mal kleinere Oberfläche als der Jupiter selbst; er müßte demnach um 8·5 Größenklassen schwächer leuchten als der Planet. Die thatsächliche Größendifferenz beträgt aber nur 7·8 bis 8·0 Klassen. Somit wäre die Albedo des Trabanten fast doppelt so groß als die des Jupiter, der aber selbst schon eine sehr hohe Albedo von mindestens 0·6 besitzt. Der erste Jupitermond würde also mehr Licht reflectiren, als er von der Sonne empfängt, was natürlich ganz ausgeschlossen ist. Die aus den Messungen von See folgende Oberflächengröße ist daher zu gering, sie muß in Wahrheit größer sein, und dasselbe gilt entsprechend von dem Durchmesser dieses Mondes. Wollte man umgekehrt unter Annahme einer Albedo von etwas weniger als 1 für den Trabanten den kleinen Durchmesser beibehalten, so käme man auf einen viel zu kleinen Werth für die Rückstrahlungsfähigkeit des Jupiter. Das nämliche Resultat ergiebt sich, wenn man von dem Durchmesser irgend eines anderen Jupitermondes in der obigen Zusammenstellung ausgeht. Wir dürfen daher sagen, daß an die von See ermittelten Durchmesser leuchtender Flächen eine kleine Correction anzubringen ist, um die durch die lichtverschluckenden Flüssigkeiten bewirkte Verkleinerung der betreffenden Objecte wieder auszugleichen. Diese Correction mag auf 0·2" bis 0·4" geschätzt werden; die wahren Durchmesser ändern sich im Ver-

hältniß dieser Correction zum jeweiligen ganzen scheinbaren Durchmesser. Die an sich genauen Messungen von See stellen hinsichtlich ihrer Ergebnisse ein Extrem dar, indem sie Minimalwerthe für die Planetengrößen lieferten; aus diesem Grunde verdienten sie nicht übergangen zu werden.

Mercur. — Denning in Bristol hat kürzlich seine Erfahrungen über die Sichtbarkeit des Planeten Mercur mit freiem Auge bekannt gegeben [1]). Ihm sind seit Februar 1868 an 102 Tagen solche Beobachtungen geglückt. Die größte Helligkeit erreichte der Planet 10 bis 12 Tage vor seiner größten Elongation. Zur Zeit der kurzen Dämmerungsdauer im Februar und März konnte er manchmal schon 20 Min. nach Sonnenuntergang aufgefunden werden, im Mai jedoch frühestens nach 40 Minuten. Die Sichtbarkeit dauert bei klarem Horizont im März günstigstenfalls $1^h 40^m$, im April und Mai je 10 Minuten weniger. Besäße der Planet eine ähnliche Reflexionsfähigkeit für das Sonnenlicht wie die Venus, so müßte er viel bequemer und öfter sichtbar sein, denn diese ist schon mit freiem Auge erkannt worden, wenn sie nur eine Woche vor ihrer unteren Conjunction stand, wo sie von ihrer beleuchteten Oberflächenhälfte blos noch eine äußerst schmale Sichel der Erde zukehrt. Bei der letzten Sonnenfinsterniß vom Mai 1900 war der Mercur als volle Scheibe in der Nähe der Sonne sehr hell gewesen; Prof. Müller-Potsdam wollte die Gelegenheit benützen um die Leuchtkraft des Planeten bei dieser sonst unzugänglichen Phase photometrisch zu bestimmen, das Resultat ist aber noch nicht bekannt geworden. Dasselbe wäre von großer Bedeutung für unsere Anschauungen über die Beschaffenheit der Oberfläche des Mercur, der photometrisch sich ähnlich zu verhalten scheint wie der Mond. Bei diesem findet aber gegen die Vollmondzeit ein abnormes Anwachsen der Helligkeit statt. Daß der Mercur während der Totalität durch seine röthliche Färbung auffällig gegen die nahe beim Zenith in reinstem Weiß strahlende Venus contrastirte, wird namentlich von Copeland hervorgehoben.

Venus. — Eine neue Bearbeitung der zuverlässigsten Heliometermessungen des Venusdurchmessers hat L. Ambronn

---

1) Nature Bd. LXI p. 430.

in Göttingen ausgeführt[2]). Er weist nach, daß der Wechsel der scheinbaren Größe und der Lichtgestalt von merklichem Einflusse auf die Messungen war und den Durchmesser bis zu 0·4″ (bezogen auf die Entfernung 1) fälschte. Die Beobachtungsreihen sind:

Oxford 1861 bis 1864	D = 17·50″
Leiden 1862 bis 1865	= 17·38
Straßburg 1876	= 17·61
Göttingen 1892	= 17·63
Göttingen 1897	= 17·62
Leipzig 1889	= 17·45

Bei den Leidener Messungen (von Kaiser) ist ein Airy'sches Doppelbildmikrometer benützt worden. Prof. Peter in Leipzig hat aus seinen Beobachtungen am 6zöll. Heliometer, die zumeist 1889, in geringer Zahl noch 1887, 1892 und 1897 angestellt sind, den noch etwas kleineren Durchmesser 17·36″ hergeleitet. Als wahrscheinlichster Werth mag 17·50″ gelten, der nur 0·1″ kleiner ist als der Erddurchmesser am Aequator, aus gleicher Entfernung gesehen.

Ist in Bezug auf die Größe der Planet Venus unserer Erde fast gleich, so scheint dies auch mit der Umdrehungszeit der Fall zu sein, wie aus den im Vorjahre kurz erwähnten, inzwischen in voller Ausführlichkeit veröffentlichten[1]) Spectralaufnahmen Belopolsky's in Pulkowa hervorgeht. Am Ostende des Venusäquators nähert sich uns ein Punkt der Oberfläche infolge der Rotation, am Westende entfernt er sich. Dort wird eine Spectrallinie nach Blau, hier nach Roth und über der Planetenmitte gar nicht verschoben sein. Sind Prismenkante und Spalt des Spectroskopes dem Venusäquator parallel gestellt, so werden die Spectrallinien nicht genau senkrecht zur Längsrichtung des Spectrums stehen. Die Abweichung der Lage gegen diese Senkrechte hat Belopolsky mit Hilfe der zugleich photographirten Vergleichsspectra sorgsam gemessen und daraus folgende Werthe für die Geschwindigkeit v der Umdrehung am Venusäquator abgeleitet:

25. März	v = + 1·4 km	4. April	v = — 1·1 km
30. „	+ 0·7 „	7. „	+ 0·3 „
30. „	+ 0·4 „	8. „	+ 0·7 „

1) Astron. Nachrichten Bd. 152 S. 351.
2) Ebendas. S. 263.

8. April	v = + 1·4 km	4. Mai	v = + 0·6 km
10. "	+ 1·5 "	4. "	+ 1·1 "
11. "	+ 1·7 "	4. "	+ 0·8 "
11. "	— 0·1 "	5. "	+ 1·3 "
20. "	+ 0·1 "	13. "	+ 0·6 "

In fünf Aufnahmen, bei welchen der Spalt des Spectroskops parallel zur Lichtgrenze der halbmondförmigen Venus gestellt war, ergaben sich die Geschwindigkeiten — 0·2, — 0·2, + 0·2, + 0·4 und + 0·1 km, im Durchschnitt kaum 0·1 km. Dagegen zeigen die obigen Werthe von v fast ausnahmslos eine Bewegung im Sinne der Rotation, deren zahlenmäßiger Betrag freilich schwer festzustellen ist. Wäre die Umdrehung der Venus um die Axe von gleicher Dauer wie ein Umlauf um die Sonne, so müßte das Mittel aller Werthe von v ebenso nahe gleich Null sein, wie es sich aus den Beobachtungen längs der Lichtgrenze als verschwindend klein ergeben hat. Die Belopolsky'schen Versuche sind noch nicht mit den besten Mitteln ausgeführt; verschiedene Verbesserungen am Apparate und Fernrohre, die dieser Beobachter empfiehlt, dürften nach ihrer Einrichtung eine Erhöhung der Genauigkeit mit Bestimmtheit erwarten lassen.

Die Erde. — Bald nach Entdeckung der Polhöhenschwankungen durch F. Küstner 1889 hatte S. C. Chandler eine Formel abgeleitet, welche die beobachteten Aenderungen der Polhöhen mehrerer Sternwarten für Jahrzehnte hindurch ziemlich gut darstellte. Auch in den folgenden Jahren stimmte die Formel noch leidlich, nur gegen Schluß des vorigen Jahrhunderts war die freilich recht klein gewordene Bewegung des Pols anscheinend ganz unregelmäßig. Chandler suchte nun durch Einführung einer dritten Componente von 436 tägiger Periode als Ergänzung der aus einer 428- und einer 365 tägigen Schwankung zusammengesetzten Polbewegung letztere numerisch genauer auszudrücken [1]). Die neue Theilbewegung wird als ein Kreis von 0·09" (entsprechend 2·8 m) Radius betrachtet. Sie setzt sich mit der 428 tägigen Schwankung zu einer Periode zusammen, die zwischen 431·4 und 415·0 Tagen variirt und zwar in einem Cyklus von 67 Jahren. Während fünf Sechsteln dieses Cyclus verharrt die Periode nahe bei ihrem Maximum und bleibt zwischen

1) Astronomical Journal Bd. XXI p. 73.

428·5 und 431·4 Tagen eingeschlossen, um dann rasch auf ihren Minimalwerth von 415 Tagen abzunehmen, von dem sie sofort schnell wieder anwächst. Eine ähnliche scheinbare Unregelmäßigkeit entsteht im Radius der Polbewegung. Zur Zeit beträgt dieser 0·07″ und nimmt zu einem Minimum von 0·05″ ab. Zwischen 1890 und 1897 fand eine Verminderung von 0·17″ auf 0·11″ statt. Dem Minimalradius entspricht auch die Minimalperiode, die für die nächsten Jahre zu erwarten ist. Zwischen 1850 und 1890 war ihre Dauer fast unverändert gleich 430 Tagen.

Einen eigenartigen Zusammenhang glaubt J. Halm in Edinburg zwischen der Polhöhenschwankung, dem Erdmagnetismus und der Sonnenthätigkeit nachweisen zu können [1]). Schon vorher war es ihm aufgefallen, daß kleine Abweichungen der Bahnbewegung der Erde gegen die Theorie eine ähnliche Periode zu befolgen schienen wie die Häufigkeitszahlen der Sonnenflecken. Eine Beziehung zwischen zwei so fremdartigen Dingen hatte wohl kein Astronom erwartet; so wurden denn auch die fraglichen sehr geringen Differenzen von dem Greenwicher Beobachter Thackeray einfach als persönliche Auffassungsfehler des wechselnden Sternwartenpersonals hingestellt. Dann bliebe aber immer noch die Uebereinstimmung des Wechsels der Abweichungen mit der Fleckenperiode räthselhaft. J. Halm lieferte daraufhin eine Erklärung, die durchaus plausibel erscheint und namentlich in physikalischer Hinsicht zulässig sein dürfte. Höchstens bliebe noch zu prüfen, ob eine andere Behandlung und Zusammenfassung des Beobachtungsmaterials jene Abweichungen nicht zum Verschwinden bringen könnte. Man hätte also nach Halm anzunehmen, daß die in den Greenwicher Beobachtungen der Rectascension und Declination der Sonne auftretenden Anomalien von Aenderungen der momentanen Lage der Rotationsaxe der Erde verursacht seien; diese Axenverschiebungen stünden ihrerseits wieder in eigenthümlichem Zusammenhang mit den Schwankungen des Erdmagnetismus und durch diesen mit der veränderlichen Kraftproduction an der Oberfläche der Sonne. Als Beispiel seien die Werthe der Schiefe der Ekliptik erwähnt, wie sie in Greenwich nach den Zeiten maximaler und minimaler magnetischer Störungen bestimmt

1) Astron. Nachrichten Bd. 153 S. 1.

wurden; die Abweichungen gegen den mittleren Werth der Schiefe sind:

Ekliptik nach magnetischen			
Maximis		Minimis	
1843	+ 0·26"	1835	— 0·34"
1849	+ 0·19	1847	— 0·24
1854	+ 0·31	1851	— 0·27
1861	+ 0·09	1857	— 0·31
1873	+ 0·06	1868	— 0·48
1883	+ 0·14	1879	+ 0·12
1893	+ 0·24	1890	— 0·12
Mittel	+ 0·18	Mittel	— 0·23

Man kann es in der That kaum als einen Zufall ansehen, daß alle positiven Differenzen in der Reihe der Maximaljahre, alle negativen mit einer Ausnahme in der Reihe der Minimaljahre der Variation des Erdmagnetismus liegen. Eine andere Vergleichung betrifft die Mittel der Abweichungen der Schiefe der Ekliptik in je 11 Jahre auseinanderliegenden Zeitpunkten und die relativen Häufigkeitszahlen der Polarlichter — die Jahreszahlen der letzteren sind immer um 1 kleiner als für die Schiefe angenommen —:

Jahre	Schiefe	Polarlichter	
1836, 47, u. s. w.	— 0·16"	— 29	
1837, 48	0·00	+ 4	
1838, 49	+ 0·07	+ 23	
1839, 50	+ 0·18	+ 23	= Sonnenfleckenmaxima
1840, 51	— 0·09	+ 9	
1841, 52	— 0·02	+ 16	
1842, 53	+ 0·11	+ 17	= Nebenmax. der magn.
1843, 54	+ 0·15	+ 15	Störung, nur schwach
1844, 55	+ 0·01	— 6	in der Fleckencurve
1845, 56	— 0·04	— 31	angedeutet.
1846, 57	— 0·26	— 43	= Sonnenfleckenminima

Daß die Curve für die Schiefe der Ekliptik so nahe mit jenen der Polbewegung und der Polarlichter stimmt, ist ein gutes Zeichen für die Genauigkeit der Beobachtungsdaten, auf denen die Rechnung beruht. Der Radius der Polbewegung war nämlich im Maximum (nach Chandler und Anderen) um 1839, 1850, 1858, 1871, im Minimum 1841, 1854, 1862, 1873 u. s. w.

Einige wichtige Folgerungen, die Halm aus seinen Untersuchungen zieht, mögen hier noch Platz finden.

I. Die Aenderungen der Bewegung des Rotationspoles um den Pol der Figur der Erde stehen in enger Beziehung zu den Schwankungen der erdmagnetischen Kräfte; die Bewegung selbst erfolgt in einer Ellipse, deren Mittelpunkt der mittlere Ort des Poles ist und deren Axen sich fortgesetzt entgegen der Polbewegung drehen.

II. Insoweit als die erdmagnetischen Kräfte unter dem Einflusse des jeweiligen Zustandes auf der Sonnenoberfläche stehen, ist das nämliche bezüglich der Polbewegung anzunehmen.

III. Die Entfernung zwischen dem augenblicklichen und dem mittleren Orte des Poles wird kleiner bei wachsender Stärke der erdmagnetischen Kraft.

IV. Die Periode der Breitenschwankung wächst zugleich mit dieser Kraft.

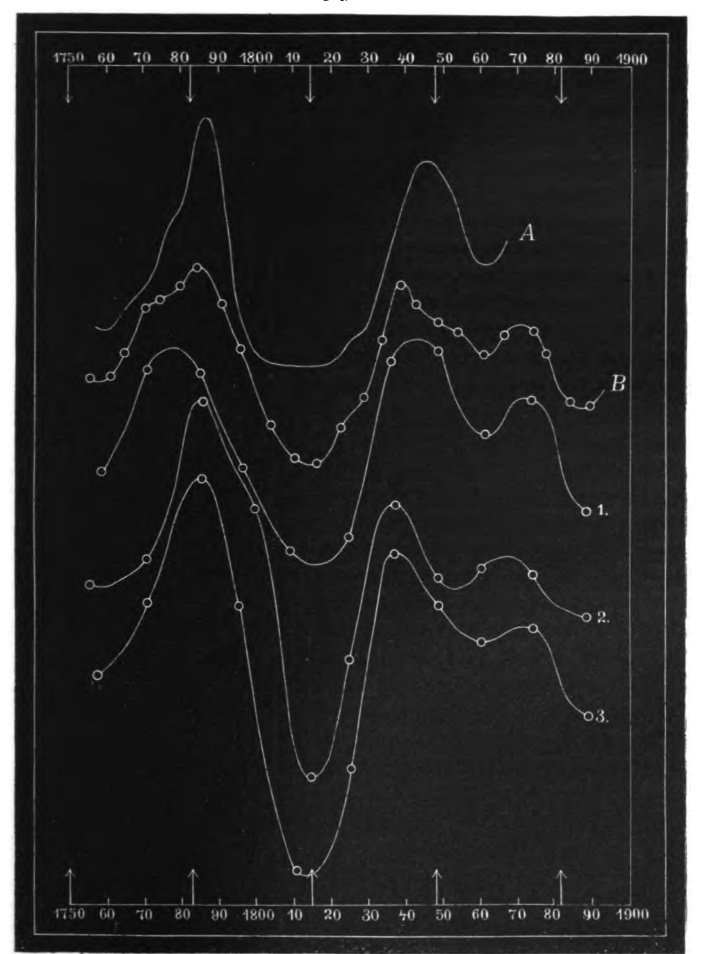
V. Wie bei den Polarlichtern und sonstigen magnetischen Störungen ist auch bei den Polhöhenänderungen sowohl die elfjährige wie die „große“, 67 jährige Periode der Sonnenflecken stark ausgeprägt. Außerdem weist die Polbewegung dieselben Abweichungen gegen die Fleckencurve auf, die man in der Häufigkeitscurve der Polarlichter bemerkt.

Am anschaulichsten giebt Fig. 1 die hier erwähnten Beziehungen wieder. Auf ihr stellen dar: Curve A die große Polarlichtperiode nach Loomis, B die große Sonnenfleckenperiode nach Wolf, 1. die zwölfjährigen Mittel der Differenzen in den Greenwicher Bestimmungen der Schiefe der Ekliptik, 2. die ebenfalls zwölfjährigen Mittel der Correctionen der Rectascension der Sonne und 3. die Combination der Curven 1. und 2. Die Pfeile am Rande bedeuten die Wendepunkte in Chandlers langperiodischem Theile der Polenhöhenschwankung.

Eine Revision der peruanischen Gradmessung, die von Godin, Lacondamine und Bouguer 1735—37 ausgeführt wurde und mit einer gleichzeitigen in Lappland von Maupertuis und Clairaut vorgenommenen zur Bestimmung der Erdabplattung gedient hat, ist von der Pariser Akademie der Wissenschaften der französischen Regierung mit dringenden Gründen empfohlen worden. Die neueren Gradmessungen erstrecken sich fast nur über Gebiete in mittleren oder hohen Breiten, eine Neumessung des

6° langen Bogens beim Erdäquator wäre gewiß von großem

Fig. 1.



wissenschaftlichen Werthe. Die sonstigen hauptsächlichsten Messungen sind:

Der englisch-französische Bogen von Laghouat bis zu den Shetlandsinseln, von 32° bis 60° Breite.

Der russische Bogen von der Donau (45°) bis zum Eismeer (70°).

Der indische Bogen von 8° bis 32° nördl. Breite.

Der westamerikanische Bogen am Stillen Ocean (30° bis 40°).

Der amerikanische Bogen nahe dem Atlantischen Ocean (32° bis 45°).

Außerdem sind noch mehrere Parallelkreismessungen vorhanden, in Europa unter 52° Breite von Valentia (Irland) bis Omsk, in Amerika unter 38° vom Atlantischen zum Pacifischen Ocean und der Bogen durch Indien unter 20° nördl. Breite.

Eine neue Schätzung des geologischen Alters der Erde, ein im Jahrb. XXXI, 19 schon einmal behandeltes Problem, hat der hervorragende Dubliner Geologe J. Joly versucht[1]) und zwar auf eine originelle Art, die zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat. Zunächst wird die Annahme gemacht, daß die Denudation des Festlandes in Folge der auflösenden Kraft des Wassers seit der ersten Entstehung der Erdrinde im großen und ganzen ein gleichmäßiger Vorgang war, sodann daß der jetzige Natriumgehalt des Oceans ihm in der Hauptsache durch die Flüsse zugeführt wurde. Kennen wir jenen Natriumgehalt und läßt sich die jährliche Zufuhr durch die Flüsse ermitteln, so können wir das Alter der Erde berechnen. Auf Grund der neuesten und zuverlässigsten Schätzungen findet Joly, daß im Wasser der gesammten Meere 15 627 Billionen Tonnen Natrium enthalten seien. Von neunzehn Flüssen, unter denen mehrere Hauptströme waren, hat Sir John Murray chemische Analysen geliefert. Diese würden auf ein Quantum von 24 106 Tonnen Natrium in einer englischen Cubikmeile Flußwasser führen. Die jährlich durch die Flüsse dem Meere zugebrachte Wassermenge berechnete Murray auf 6524 engl. Cubikmeilen. Aus diesen Zahlen würde folgen, daß 94·8 Millionen Jahre nöthig waren, um dem Meerwasser seinen gegenwärtigen Gehalt an Natriumsalzen zuzuführen. Jedes derartige Rechnungsresultat muß freilich mit Vorsicht aufgenommen werden. Die feste Erdrinde enthält viele ausgedehnte

1) Bericht in Nature Bd. LXII p. 235.



Salzlager, die von verschwundenen Meeren zurückgelassen worden sind. Manche Sendimentgesteine schließen beträchtliche Mengen löslicher Natriumsalze ein (z. B. Dolomitenkalke), so daß der Einwurf gemacht werden könnte, die Salze hätten den Kreislauf vom Land zum Meere und wieder zurück nicht blos einmal gemacht. Immerhin scheint ein solcher Einwurf wenig begründet und das Salzquantum, das dem Meere wieder verloren gegangen ist, gering zu sein im Vergleich zu dem noch jetzt gelösten Quantum. Joly führt im Gegentheil noch Gründe an, die den oben genannten Zeitraum als zu lang erscheinen lassen. Diese Schätzung ergiebt somit wie die übrigen geologischen und physikalischen Methoden für das Alter der Erde einen Zeitraum von weniger als hundert Millionen Jahren, der sehr klein ist im Vergleich zu den langen Perioden, die von den Biologen zur Erklärung der „Abstammung der Arten" gefordert werden.

Eine ähnliche Rechnung wie Joly hat E. Dubois hinsichtlich des kohlensauren Kalkes auf dem Lande und im Meere gemacht[1]), indessen mit einem nicht annähernd zuverlässigen Resultate. Die Bildung des festländischen kohlensauren Kalkes habe mindestens 45 Mill. Jahre benöthigt, an dem fortwährenden Kreislaufe sei aber nur ein geringes Quantum dieses Materials betheiligt, so daß für die Ablagerung der gesammten Menge ein hohes Vielfaches jener Zeit angenommen werden müsse. Von anderer Seite ist jedoch schon früher hervorgehoben worden, daß ein größerer Kohlensäuregehalt der Luft und die höhere Temperatur älterer Erdperioden die lösende Kraft des Wassers bedeutend gesteigert haben muß, woraus eine entsprechende Reduction des Alters der Erde auf einen ähnlichen Betrag gefolgert werden kann, wie er von Joly gefunden worden ist.

Der Mond. — Ein durch seine vermeintliche, von J. Schmidt 1866 angekündigte Veränderung berühmtes Object auf dem Monde ist der Krater Linné im Mare Serenitatis. Dasselbe ist von W. H. Pickering seit 1892 andauernd überwacht und wiederholt sorgfältig gemessen worden[2]). Linné ist jetzt ein kleines Kraterchen, dessen Durchmesser nach Pickering 1·3 bis 1·5 km beträgt, inmitten eines auffälligen weißen Flecks,

1) Nature Bd. LXII, p. 498.
2) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXII p. 199.

dessen Größe schwer zu bestimmen ist wegen der Unbestimmtheit der äußeren Grenzlinie. Um sich von der unsicheren Auffassung dieser Linie frei zu machen, maß Pickering den Fleckdurchmesser auch durch den Kreis, an dessen Umfang sich der Abfall der weißen Farbe des Flecks am deutlichsten markirte. Der Zwischenraum zwischen beiden Grenzlinien betrug 600 bis 700 m. Diese im Jahre 1898 ausgeführten Messungen zeigen eine starke von der Sonnenhöhe über Linné abhängige Veränderlichkeit der Durchmesser der zwei Kreise. In den ersten dreißig Stunden nach Sonnenaufgang wies der Durchmesser der äußeren Grenze den größten Werth mit 8·8 km auf. Unter der Wirkung des Sonnenlichts (oder der Sonnenwärme?) verkleinerte sich der Fleck bis auf einen Minimaldurchmesser von 5·5 km, etwa einen Tag nach dem höchsten Sonnenstande (Mittagszeit von Linné). Während die Sonne dann wieder gegen den Horizont sinkt, wächst der Fleck wieder, indessen weniger schnell, als er am „Vormittage" abgenommen hat, so daß er am „Abende", bei Sonnenuntergang erst wieder auf 8 km Durchmesser gelangt ist. Eine gewisse Analogie zur Aenderung der Bodentemperatur auf dem Monde (vgl. Jahrb. XXXV, 29) ist nicht zu verkennen. In der Linnégegend giebt es noch einige ähnliche weiße Flecken, z. B. einen um den 250 km entfernten Krater Sulpicius Gallus. Auch hier bemerkte Pickering eine wenn auch nicht so starke Größenabnahme gegen die Culmination der Sonne. Pickering äußert die Vermuthung, diese Größenschwankungen seien verwandter Natur wie die der Polarflecken auf dem Mars. Er geht sogar noch weiter. Weil kurz nach 1866, wo Schmidt den Durchmesser des weißen Flecks auf 3·3 km angab, andere Beobachter dafür Werthe über 10 km bis zu 15 und selbst (einmal) 20 km veröffentlicht haben, so glaubt Pickering, daß damals eine wirkliche Ablagerung eines als Dampf dem Mondinneren entstiegenen Stoffes stattgefunden habe, der sich, abgesehen von der periodischen Sublimation und Wiedererstarrung im Lauf des Mondtages, ganz langsam wieder verflüchtige. Doch scheint Schmidt's Messung wenig maßgebend zu sein; denn schon vor 1866 war der Fleck groß, wie die ersten Mondaufnahmen von G. P. Bond und J. A. Whipple beweisen, die 1851 auf der Harvardsternwarte erlangt sind und den Fleck um Linné größer zeigen als den um Sulpicius Gallus, während heute das Gegentheil stattfindet. Letztere Thatsache wäre

freilich ihrerseits wieder ein Beweis für eine relative Veränderung beider Flecke.

Für die Annahme, daß noch gegenwärtig Dämpfe dem Mondinneren entströmen, führt Pickering eine Reihe von Beobachtungen an, die er an einer Gruppe von Kratern in Schroeter's „Flußbett" beim Herodot gemacht hat. Dies ist eine breite, vom Ringgebirge Herodot nach Norden laufende und einen gekrümmten Zweig nach Osten aussendende Rille oder thalartige Spalte. Den Anfang des Thals bildet ein den irdischen Vulkanen sehr ähnlicher Krater. Die Nachbarschaft dieses Kraters wurde von einem weißen Fleck eingenommen, der beständigen und unregelmäßigen Aenderungen an Größe und Gestalt unterworfen erschien. Die Sichtbarkeit und Deutlichkeit des Details in dem fraglichen Gebiete war merklich beeinflußt durch den veränderlichen Fleck, den Pickering kurzweg als „Dampfwolke" bezeichnet. Die Dampfentwickelungen begannen nach diesen Beobachtungen etwa zwei Tage, nachdem die Sonne über Herodot aufgegangen war, sie nahmen zu und ab mit der Höhe der Sonne. Abnorme Entwickelungen und Aenderungen der Richtung, nach der die Wolke sich ausbreitete, traten zufällig ein. Die Beobachtungen sind in Arequiba und Cambridge an Refractoren von 13 und 15 Zoll Oeffnung angestellt worden.

Eine ähnliche Erscheinung meldet A. Charbonneux aus Meudon [1]. „Als ich, schreibt er, im März (1900) den Mond mit dem großen Refractor von 80 cm Oeffnung beobachtete, machte mich mein Mitarbeiter Millochau darauf aufmerksam, daß ein kleiner Krater bei der Alpenkette plötzlich in einer Art weißlicher Wolke verschwand. Bei der Fortsetzung der Untersuchung dieses interessanten Gebietes bemerkte ich mit Ueberraschung einen halb verschwundenen kleinen Krater ganz dicht beim Theaetetus. Nach wiederholten Beobachtungen wurde es mir zur Gewißheit, daß dieses Kraterchen an der Grenze der Alpen und des Palus Nebularum während Augenblicken sichtbar ist, dann in einer weißlichen Wolke verschwindet, hiernach wieder erscheint und so fort, dies alles aber in sehr unregelmäßigem Wechsel. Ich wollte den Vorgang auch in einem kleineren Fernrohre ansehen und benützte deshalb am 31. Oct. einen Refractor von 22 cm

1) Bull. Société Belge d'Astronomie Bd. V p. 324.

Oeffnung und 3·2 m Brennweite. Die Erscheinung war noch sehr deutlich. Die Annahme des Vorübergangs kleiner Wolken vor dem Mond ist durch Beobachtung des Kraters Theaetetus dicht neben dem Kraterchen als hinfällig nachgewiesen worden. Alles deutet darauf, daß dies ein Eruptionskrater ist. Es handelt sich hier um keinen Riesenausbruch, denn nach den Messungen besitzt der Krater nur einen Durchmesser von 1 km und die Wolke einen solchen von 5 km in ihrer größten und von 4 km in ihrer geringsten Ausdehnung. Ihre Gestalt ist eine unregelmäßige Ellipse."

Solche vereinzelte Wahrnehmungen beweisen freilich nicht viel, zumal Täuschungen der Beobachter auch bei der größten Sorgfalt nicht ausgeschlossen sind. Indessen sind die hier genannten Fälle nicht die ersten; schon früher haben namhafte Mondforscher eigenthümliche Verschleierungen gewisser Regionen notirt. In älteren Zeiten der Mondgeschichte haben offenbar die Eruptionen eine große Rolle gespielt; daß heute Ausbrüche wenigstens von Dämpfen ganz ausgeschlossen sein sollten, wird man gewiß nicht zu beweisen im Stande sein.

Die frei werdenden Dämpfe scheinen indeß zur Schaffung einer Mondatmosphäre nichts beitragen zu können. Daß diese äußerst dünn sein muß, geht aus einer Beobachtung hervor, die W. H. Pickering gelegentlich einer Bedeckung der Plejaden durch den Mond gemacht hat [1]). Dicht am Mondrande standen Alkyone und ein kleiner Nachbarstern, aber so, daß das Licht des einen Sterns durch viel dichtere Schichten der etwaigen Mondluft hätte gehen müssen als das des anderen. Die verschiedene Lichtbrechung würde als Folge eine Verschiebung der gegenseitigen Lage der zwei Sterne gehabt haben, wäre eine Atmosphäre oder mindestens eine locale Dampfansammlung vorhanden gewesen. Eine Verschiebung war jedoch nicht zu erkennen, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die doppelte Horizontalrefraction an der Mondoberfläche und zwar an einer von der Sonne beschienenen und stark erwärmten Stelle geringer als 0·2" ist, gegen 70' auf der Erde. Die Mondatmosphäre ist somit als äußerst dünn zu betrachten.

Von kleineren, interessanten Notizen über den Mond seien folgende erwähnt. Von Ph. Fauth aufmerksam gemacht, hat

1) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXII p. 239.

L. Brenner[1]) neben einem ihm wohlbekannten Krater einen anderen gesehen, den er früher nie bemerkt hatte und der also neu entstanden sein könnte. Ferner erschienen ihm eine Einsenkung und eine Rille in einer gut durchforschten Gegend neu. Ph. Fauth beschreibt einen Krater am Außenwall des Hesiod, der 15 km Durchmesser hat und einen kleineren Krater von 8·5 km Durchmesser genau concentrisch umschließt.

Die Farbe des Mondes ist in hohem Grade von dem Zustande der Atmosphäre beeinflußt. Man hat ihr bisher sehr wenig Beachtung geschenkt. Eingehend studirt hat sie H. Osthoff in Köln, dessen Erfahrungen hier kurz wiedergegeben zu werden verdienen[2]).

„Der Mond erscheint bei vollem Tageslicht gesehen weißgrau, mitunter, besonders in geringen Höhen, gelblichweißgrau. Er ist fast stets von gleicher Farbe, wie leichtes Gewölk in seiner Nähe. Sogar besitzen Tags über die Meere die Farbe der umgebenden Himmelsbläue, treu deren Sättigungsgrad folgend. Es ist noch zu erwähnen, daß, wenn des Mondes Auf- und Untergang bei Tageslicht erfolgt, die Farbenpracht dabei gänzlich zu fehlen scheint. Matt und bleich sinkt er unter den Horizont oder kommt er hervor. Seine Farbe ist bei Nacht von der bei vollem Tageslicht verschieden. Das Grau ist verschwunden, die Färbung ist etwas gelblich geworden und stellt sich reiner und glänzender dar, in voller Nacht und in genügender Höhe bei reiner Luft gelbweiß oder 2^c nach Schmidt's Scala. In kalter klarer Winternacht erschien mir der Mond bei seiner geringsten Zenitdistanz oft ganz ungefärbt = 0^c.

Das merkwürdigste ist aber ein Farbenwechsel, dem der Mond im Verlauf der Dämmerung unterliegt. Abends 1/4 bis 1/2 Stunde vor Sonnenuntergang verschwindet allmählich das Grau aus der bleichen Scheibe und ein gelblicher Farbenton beginnt langsam aufzutauchen. Noch bevor die Sonne den Horizont erreicht hat, wird dieses Gelb stärker und lebhafter. Die Vertiefung der Farbe schreitet vor bis zu einem reinen glänzenden Gelb = 4^c, oft selbst darüber hinaus = 5^c, dies etwa um die Zeit des Sonnenuntergangs. Mit Abnahme des Tageslichts

1) Astron. Rundschau Bd. 3 S. 303.
2) Mittheil. d. Vereins f. Astr. u. kosm. Physik Bd. 10 S. 136.

verliert der Mond diese Färbung allmählich wieder, bis ums Ende der Dämmerung die normale nächtliche Farbenstufe 2° erreicht ist. Der Verlauf des Farbenwechsels ist bei Vollmond weniger stark ausgeprägt, als zur Zeit des ersten Viertels. Vielleicht tragen die mit zunehmender Phase immer deutlicher hervortretenden Mareflächen zur Abschwächung der Farbenintensität bei. Genau am Vollmondstage ist der Mond vor Sonnenuntergang überhaupt nicht oder kaum sichtbar. Sehr wahrscheinlich beruht jener Farbenwechsel auf einer Contrastwirkung zwischen dem Monde und dem farbigen Abendhimmel."

Mars. — Die neuesten Karten des Planeten Mars weisen eine außerordentliche Fülle von Einzelheiten, hellen und dunkeln Flecken, Streifen und Linien auf, so daß man eigentlich kaum noch von „unbekannten" Gebieten auf jener Nachbarwelt sprechen kann. Aber leider fehlt noch vieles daran, daß man jene von den Beobachtern gezeichneten nnd beschriebenen Gebilde wirklich „bekannt" nennen dürfte. Zumeist befinden wir uns schon über die wahren Größen derselben im Ungewissen. Da hat sich nun W. H. Pickering ein großes Verdienst durch Versuche erworben, die er vor einigen Jahren zu Arequiba (Peru) und später auf der Harvardsternwarte an künstlichen Planetenbildern ausgeführt hat[1]). Auf dem Berge Chanchani in den Anden wurde eine kreisrunde Scheibe von 2·4 m Durchmesser aufgestellt, auf der allerlei Flecken und Linien aufgezeichnet waren und deren Rand verschiedene kleine Hervorragungen trug. Sie wurde mit dem 13 zöll. Refractor des Observatoriums zu Arequiba beobachtet, für den sie bei einer Entfernung von 18·0 km scheinbar 28" maß, also nahe dieselbe Größe besaß wie der Mars im geringsten Abstande von der Erde. Eine nur 6 mm breite Linie wurde wiederholt deutlich erkannt, obwohl die scheinbare Breite nur 0·07" betrug. Einmal wurde ein 14 mm großer Fleck wahrgenommen, dessen scheinbarer Durchmesser sich auf nur 0·16" berechnet. Ferner ließ sich nachweisen, daß eine Linie, die etwa zehnmal länger als breit ist, ebenso bequem zu sehen war als ein runder Fleck von gleichgroßer Fläche. Durch Vergleichung des Lacus Phoenicis mit Flecken auf der Scheibe wurde der Durchmesser dieses Marssees zu 1·0" ermittelt. Etwa halb so groß

1) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXII p. 117.

mögen die Durchmesser von einem Dutzend anderer Marsflecken gewesen sein. Die Beobachtung der Hervorragungen an der Scheibe ergab, daß eine Erhebung am Marsrande von weniger als 0·3″ Höhe nicht mehr auffallen würde. Zu beachten ist noch, daß die Contraste auf dem Mars in der Regel geringer sind als die der Flecken auf der künstlichen Scheibe. So wären also die Durchmesser der kleinsten auf dem Mars erkennbaren dunkeln Flecken auf 50 km, die Breiten der feinsten Linien auf 20 km und die Höhe einer den Planetenrand eben noch wahrnehmbar überragenden Wolkenbank auf 90 km zu schätzen. Auf der Harvardsternwarte wurden kleinere Scheiben in 350 m Entfernung im 15zöll. Refractor beobachtet. Dabei gelangte man zur Erkenntniß von Auffassungsfehlern, wie sie auch beim Studium der Planeten selbst infolge wechselnder Ruhe und Klarheit der Atmosphäre vorkommen. War die Luftbeschaffenheit ungünstig, so trat bei hellen großen und bei dunkeln kleinen Flecken auf den Scheiben eine Vergrößerung ein, während helle kleine Objecte noch verkleinert erschienen. Auf den Mars angewendet, besagt dieser Satz, daß bei unvollkommener Deutlichkeit kleine, dunkle Flecken zu groß gesehen werden. Stehen sie nahe beisammen, so werden sie leicht mit einander verschmelzen und größere dunkle Regionen bilden.

Die Geschichte der Marsforschung ist, wie V. Cerulli in seiner neuesten Abhandlung über seine Marsbeobachtungen von 1899 ausführt[1]), gewissermaßen nur eine fortgesetzte Wiederholung dieser Erfahrung. Wir können drei Perioden unterscheiden, deren erste von Fontana (1636—38) bis Mädler reicht. Die dunklen Theile der Marsoberfläche verschmolzen in den noch primitiven Fernrohren zu einem einzigen Schattenkern mitten in der Marsscheibe, der sog. Fontana'schen „Pille“. Cassini (1666) sah schon etwas besser, sein Auge combinirte das Detail zu mehreren dunklen Kernen und hellen Randregionen (vier weiße Calotten an den Cardinalpunkten), sowie zu breiten geraden Streifen, von denen einer bereits eine „Verdoppelung“ vortäuschte. Das Schiaparelli'sche „große Diaphragma“, eine kreisförmige Aneinanderreihung dunkler Streifen (Canäle, Meere) um ein helles Centralgebiet, war ein schon von Huyghens (1656—59) geliefertes Bild, das später bei Maraldi, Schroeter (1785—

1) Publ. der Privatsternwarte Teramo, Nr. 3 S. 200.

1803) u. A. neben vielen sonstigen, in unbeständiger, regelloser Folge sich ablösenden Figuren doppelt und mehrfach wiederkehrte. Auf die schwankenden Gestaltungen eine Karte des Planeten zu gründen war unmöglich.

Der erste Astronom, der eine solche lieferte, war Mädler (1830—41). Er erkannte das illusorische der ersten Periode. Die Diaphragmastreifen sind bei ihm verschwunden und große Flecken zeichnen sich ab, wie sie auch heute noch ein mittelmäßiges Planetenbild darbietet. Fast vier Jahrzehnte lang brachten die Wahrnehmungen anderer Beobachter kaum mehr als eine Bestätigung des von Mädler Gesehenen. Charakteristisch für diese zweite Periode ist das Fehlen geradliniger Formen und die Seltenheit von „Veränderungen".

Die dritte Periode wird scheinbar unvermittelt und plötzlich durch Schiaparelli (1877) eingeleitet, der in gewissem Sinne der Reformator der Marsforschung genannt werden könnte. Die Leser kennen im allgemeinen die großen Entdeckungen dieses berühmten Astronomen. Aber die wenigen Canäle, welche Schiaparelli anfänglich 1877 sah, bezeichnen, wie Cerulli sagt, mehr als eine Entdeckung, sie schufen eine Methode. Nach seinem Vorgange bemühte man sich auch anderwärts, in ganz bestimmter Form undeutliche und streng genommen undarstellbare Dinge wiederzugeben. Man gewöhnte sich daran vieles zu übersehen, was in jene schematischen Formen nicht paßt, die zuweilen kaum als „optisches Skelett" des Gesehenen gelten können. Eine vierte Periode wird uns vielleicht bald die viel feineren Elemente enthüllen, aus welchen die Schiaparelli'sche Zeit die Canallinien zusammengesetzt hat, so wie die zweite Periode die Pille des Fontana und die „Ausschnitte" der ersten in einzelne, allerdings noch recht grobe Flecke auflöste.

Was es für eine Bewandtniß mit den „Verdoppelungen" namentlich der Canäle, aber auch sonstiger Marsflecken hat, kann der Leser selbst an W. H. Pickering's kritischer Untersuchung dieser räthselhaften Erscheinung beurtheilen. Der Abstand zweier parallelen Linien auf einer Planetenscheibe, die eben noch getrennt gesehen werden können, berechnet Pickering für einen 8 zöll. Refractor zu 0·8" bis 1·0", für einen 18-Zöller zu etwa 0·4", für einen 24-Zöller zu 0.33". Schiaparelli's 8-Zöller zeigte 1882 die ersten damals entdeckten Doppelcanäle 6 bis 8

areographische Längengrade weit getrennt; diese Distanz entspricht 0·8″ bis 1·0″. Als im Jahre 1888 der neue 18-Zöller in Benützung trat, fand Schiaparelli die Trennung der Doppelcanäle 3° bis 4° weit, entsprechend 0·4″ bis 0·5″. Flammarion und Antoniadi lieferten Marszeichnungen nach Beobachtungen an einem 9zöll. Refractor; die Doppelcanäle erscheinen darauf 0·7″ bis 0·9″ (abgesehen von zwei Ausnahmen 1·0″ und 1·2″) getrennt; im Mittel ist der Abstand 0·88″ gegenüber einem theoretischen Werth von 0·84″. Dabei war keine Aenderung des Linienabstandes bemerkt worden, während der Planetendurchmesser infolge abnehmender Entfernung von der Erde von 12″ auf 18″ anwuchs. Reelle Doppelcanäle hätten doch in entsprechendem Verhältnisse auseinander treten müssen. Endlich sind die am 24 Zöller der Lowellsternwarte beobachteten Abstände der Glieder von Doppelcanälen 0·27″ bis 0·35″, im Durchschnitt 0·31″, während die optische Kraft des Fernrohres auf eine Trennungsweite von 0·33″ führt. Kurz, wir sehen, daß jeder Beobachter von Doppelcanälen die Componenten gerade so weit getrennt sah, als mit seinem Fernrohr eine Trennung überhaupt wahrnehmbar gewesen wäre. Jede weitere Verstärkung der Leistungsfähigkeit der Teleskope würde folgerichtig die Theilcanäle enger an einander drängen — das Ende wäre, daß bei absolut vollkommener Sehschärfe die Doppelcanäle in einfache sich verwandeln würden. Die Verdoppelung ist also nur eine durch die optischen Eigenschaften (oder Fehler) der Fernrohre unter dem Einflusse physiologischer Vorgänge (Täuschungen) im Auge verursachte Erscheinung, die beim Mars am häufigsten, zuweilen aber auch bei anderen Planeten, besonders beim Jupiter sich geltend gemacht hat.

Daß aber die linienförmigen Canäle selbst wieder nur Producte unvollkommenen Sehens und irrigen Urtheils des Beobachters sind, erhellt aus zahlreichen Stellen in der oben genannten Schrift Cerullis. So betrachtete Cerulli bei einer sehr günstigen Gelegenheit den Canal Laestrygon; erst sah er ihn wie eine gerade Linie, bei schärferer Prüfung krumm, weshalb er dachte, es seien zwei Canäle neben einander, die zusammen ein D bildeten. Bei weiterer Bemühung diese beiden Canäle gleichzeitig zu erkennen, verschwand das ganze Bild und nur drei Flecken blieben übrig, aus denen zuvor das Auge durch verschiedene Combinationen eine

gerade oder eine krumme Linie gemacht hatte. Ein anderer Canal, Eosphoros, wird oft als Verbindung des „Sonnensees" mit dem Lacus Phoenicis gesehen. In Wahrheit ist es, wie Cerulli am 19. Febr. constatirte, ein kleiner Fleck mitten zwischen beiden Seen, der bei minderer Deutlichkeit als Linie aufgefaßt wird. Einige Tage vorher machte Cerulli eine andere, für die Entstehung von Canälen höchst bezeichnende Wahrnehmung. Nördlich vom Sonnensee befindet sich der Lacus Tithonius, westlich von diesem der Fleck Aurorae Sinus und noch weiter westlich der Canal Proteus. Die Luft zitterte bisweilen sehr heftig. In solchen Momenten verschwanden jene drei Objecte als solche und was entstand? Eine schöne gerade Linie, gleich und parallel dem südlich davon verlaufenden Canal Nektar. Bei anderer Gelegenheit war der Sinus Aurorae aber selbst als Complex kleinster Fleckchen sichtbar — dies, wenn die Luft recht klar und ruhig war. In allen möglichen Gestalten hat sich der Canal Protonilus gezeigt, als schmale und als breite Linie, doppelt oder als dunkle Linie mit hellem Saum, als „Rosenkranz" dunkler Knötchen und als eine Kette abwechselnd heller und dunkler Punkte.

Ohne weiter auf solche Einzelheiten einzugehen, wollen wir nur noch erwähnen, daß Cerulli unsere Kenntnisse vom Mars wieder durch eine große Zahl von Messungen der areographischen Längen und Breiten bemerkenswerther Flecken der Planetenoberfläche bereichert hat und zwar mit überraschender Genauigkeit bei scharfgezeichneten Objecten.

Aus der Marsopposition im laufenden Jahre sind erst vereinzelte Beobachtungen bekannt geworden. Auf der Lowellsternwarte hat Douglas am 7. Dez. 1900 eine helle Hervorragung an der Lichtgrenze in der Gegend des Icariummeeres gesehen; sie blieb 70 Min. lang wahrnehmbar.

Jupiter. — Während der Sichtbarkeitsperiode des Jupiter von 1900 ist der 20° südlich vom Aequator stehende Planet besonders eifrig von Fauth in Landstuhl (Pfalz), der bis zu 16 dunkle Bänder und 15 helle Zonen sah, und Comas Solá in Barcelona beobachtet worden. Nach der Schilderung des letzteren Astronomen[1]) war das Bild wenig vom vorjährigen verschieden. Beide Aequatorstreifen schienen doppelt. Der nördliche Streifen

1) Astron. Nachrichten Bd. 153, S. 417.

bestand stellenweise aus Gruppen schwarzer oder tiefdunkler Flecken. „Im allgemeinen scheint, je besser die Sichtbarkeitsverhältnisse sind, die Beschaffenheit des Details um so verwickelter. Häufig waren so viele Einzelheiten zu erkennen, daß eine Darstellung mittels Zeichnung gänzlich unmöglich war.“ Die Färbung beider Aequatorstreifen war nicht besonders tief, etwa leicht bräunlich. Die helle Aequatorzone besaß geringere Färbung als 1899, wenn auch ein gelblich-bräunlicher Ton hervorleuchtete. Aeußerst reich war das darin erkennbare Detail, außer Fleckenreihen längs beider Ränder ein unregelmäßiges schmales dunkles Streifchen etwas nördlich von der Mittellinie, das einen verwickelten und veränderlichen Bau aufwies. Es steht in enger Beziehung zu jenen Fleckenreihen, an deren rapiden Bewegung es theilnimmt. Besonders stark entwickelten sich die weißen Flecken der nördlichen Reihe seit Juni. Oft kam es dem Beobachter vor, als ob zwei weiße Flecken, die zu beiden Seiten eines Aequatorstreifens standen, Theile eines einzigen Fleckes seien, den der Streifen kreuzte. Die Polarflecken waren grau; im nördlichen war einiges Detail zu sehen. Die Beobachtungen der Positionen von 22 Flecken (außer 7 nur ein- oder zweimal gesehenen) am Südrand des Aequatorgebiets lieferten für dieses eine durchschnittliche Rotationsdauer von $9^{h}\,50^{m}\,22{\cdot}45^{s}$, im Minimum $9^{h}\,50^{m}\,5^{s}$, im Maximum $9^{h}\,50^{m}\,36^{s}$. Im Jahre 1899 wurde die Rotation für das nämliche System von Flecken gleich $9^{h}\,50^{m}$ $23{\cdot}35^{s}$ bestimmt, ein im wesentlichen identischer Werth. Am Nordrande der Zone wurden 13 Flecken beobachtet, aber nur einer davon häufiger — seine Rotationsperiode war $9^{h}\,50^{m}\,28^{s}$, also dieselbe wie die der ganzen Zone. In anderen Zonen konnten folgende Perioden ermittelt werden:

Breite	Rotationen			Flecken
= — 40°	= 9^{h}	55^{m}	37^{s}	5 Flecken
— 18°	9	56	—	2 „
+ 15°	9	55	31·9	6 „
+ 20°	9	55	28·9	4 „

Das Mittel der letzteren beiden Zonen stimmt nahe mit dem Mittel der 1898 und 1899 für dieselbe Region gefundenen Rotationen $9^{h}\,55^{m}\,26{\cdot}4^{s}$ und $33{\cdot}6^{s}$.

Der rothe Fleck hat 1900 höchst interessante Eigenthümlichkeiten dargeboten. Im Februar und März entsprach sein Ort noch sehr nahe der mittleren Rotationszeit vom Vorjahre. Dar-

auf erfolgte aber eine ungewöhnliche Beschleunigung und entsprechend eine Verkürzung der Rotation, während später eine Verzögerung einsetzte und zwar zu gleicher Zeit mit einer wesentlichen Zunahme der Deutlichkeit des Flecks. Bei den ersten Beobachtungen 1900 war dieser sehr blaß, ebenso matt wie 1899. Im April wurde er ungewöhnlich auffällig, ähnlich seiner Sichtbarkeit im Jahre 1891, indessen fehlte eine ausgesprochene Färbung. Er erschien grau und war nur an den Rändern dunkler. Die Mitte der Bucht am Südäquatorstreifen, in welcher der Fleck gewissermaßen eingebettet liegt, die Mitte des Flecks selbst und seine Ostspitze führten die Rotation zwischen März und Juli (oder August) in folgenden Perioden aus:

$9^h\ 55^m\ 43{\cdot}1^s$, $(9^h\ 55^m\ 46{\cdot}1^s)$, $9^h\ 55^m\ 44{\cdot}21^s$

Die Fleckmitte selbst war nur viermal beobachtet; der Rotationswerth für das Ostende dürfte somit zuverlässiger sein. Vergleicht man die Lage des letzteren im Mai 1900 mit jener von 1898 und 1899, so ergiebt sich für den zweijährigen Zeitraum eine Rotation von $9^h\ 55^m\ 40{\cdot}61^s$, so daß die jetzige Verzögerung $3{\cdot}6^s$ ausmacht.

Von G. W. Hough ist die Hypothese aufgestellt worden, die Verschiedenheit der Rotationen der Flecken auf dem Jupiter hänge mit der Ungleichheit des Niveaus zusammen, in denen diese Gebilde im (flüssigen) Jupiterballe schweben. Wenn nun ein Fleck aus irgend einem Grunde in ein höheres Niveau gelangt, wird er die langsamere lineare Bewegung aus der Tiefe mitbringen und daher eine längere Zeit brauchen zu einer Rotation als vorher. Daß mit diesem Aufsteigen eine Zunahme der Deutlichkeit verbunden ist, wie die von Solá am „rothen Fleck" beobachtete, wäre leicht zu verstehen. Andererseits ist aber die Thatsache nicht zu vergessen, daß nach 1879 eine Abnahme der Deutlichkeit zugleich mit einer Verlangsamung der Rotation stattfand. Wäre das Verblassen von einem Einsinken verursacht gewesen, so hätte man erwarten müssen, daß der Fleck rascher rotirte. In so einfacher Weise, wie die Hypothese von Hough es erklären will, spielen sich die Naturkräfte und ihre Wirkungen auf der Riesenwelt des Jupiter doch nicht ab.

Eine in Bezug auf Cerulli's Theorie der Marsflecken interessante Wahrnehmung am Jupiter theilt W. H. Pickering

auf Grund seiner Beobachtungen in Arequiba mit [1]). Das die Jupiterstreifen bildende Material erwies sich als zusammengesetzt aus zahlreichen kleinen isolirten Wölkchen von höchstens 0·5″ Länge bei 0·2″ Breite. Eng zusammengedrängt stellen sie die braunen Gebiete dar, wo sie fehlen, sieht man helle Regionen. Nur der große rothe Fleck schien einen anderen Bau zu besitzen.

Saturn. — An diesem Planeten vermögen nur wenige, durch gutes Klima, ausgezeichnetes Fernrohr und geübtes Auge begünstigte Beobachter feineres Detail zu erkennen. Dieses hebt sich gegen die übrigen Oberflächentheile nur sehr wenig ab, scheint aber ganz ähnlicher Art zu sein wie die Flecken und Streifen auf dem Jupiter. Eine Beschreibung des Saturn nach Beobachtungen am 10-Zöller zu Juvisy im Sommer 1899 hat C. Flammarion geliefert [2]). Die Gegend um den Nordpol war ziemlich hell. Das Band in mittlerer nördlicher Breite fehlte, dagegen war der nordtropische Doppelgürtel stets deutlich zu sehen. Flecken konnten nur spurweise erkannt werden. Merkwürdig waren am äußeren Ringe, auf dem nur ein einziges Mal die Encke'sche Theilung beiderseits vom Saturn beobachtet wurde, einige Auszackungen am inneren Rande, also an der Grenze der Cassini'schen Theilung. Zwischen dem mittleren und dem „Florring" bestand keine Trennung, vielmehr fand ein ganz allmählicher Uebergang statt.

Neptun. — Bei seinen Messungen des Neptuns bemerkte See wiederholt eine fleckige Beschaffenheit der Oberfläche dieses Planeten, die von Aequatorstreifen wie der Jupiter durchzogen scheint.

Von W. H. Pickering wird aus seinen Beobachtungen in der klaren Andenluft zu Arequiba die Schwäche des Randes im Vergleich zur Mitte der Planetenscheibe hervorgehoben, eine Eigenthümlichkeit, die schon früher mehreren Astronomen aufgefallen war. Die Helligkeitsgröße des Neptuns in mittlerer Opposition ergab sich = 7·75. Gr. Der Neptunsmond ist etwa 5·8 Größenklassen schwächer, würde also bei gleicher Oberflächenbeschaffenheit einen 14 mal kleineren Durchmesser als der Neptun besitzen. Dieser Trabant stände somit nur wenig unserem Monde an körperlicher Ausdehnung nach.

1) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXII p. 168.
2) Monthly Notices Bd. LX p. 441.

Planetoiden. — Wie im Vorjahre hat sich auch 1900 die Zahl der kleinen Planeten, deren Bahnen mit einiger Sicherheit berechnet werden konnten, um elf vermehrt, nämlich:

Planet	entdeckt von	am	Gr.
453 (FA)	Charlois	22. Febr.	12·0
454 (FC)	Schwaßmann	28. März	11·0
455 (FG)	Wolf-Schwaßmann	22. Mai	11·3
456 (FH)	" "	4. Juni	11·3
457 (FI)	" "	16. Sept.	14·0
458 (FK)	" "	21. "	12·0
459 (FM)	Wolf	22. Oct.	12·5
460 (FN)	"	22. "	13·0
461 (FP)	"	22. "	14·0
462 (FQ)	"	22. "	13·5
463 (FS)	"	31. "	13·5

Unvollkommen beobachtet und deshalb von der Nummerirung ausgeschlossen wurden die Planeten FE und FF, entdeckt von Hirayama in Tokio am 6. März, FL entdeckt am 26. Sept. sowie FT und FU entdeckt am 20. Dec. von Wolf in Heidelberg. Endlich hat J. Keeler auf einer am 28. Juni 1900 gemachten Aufnahme der Umgebung des Saturn, dessen vermeintlichen neunten Mond er suchen wollte, einen Planetoiden gefunden, der photographisch höchstens 15. Gr. war. Er hat ihn noch am 29., 30. Juni und am 2. Juli photographirt — dies waren Keeler's letzte Arbeiten vor seinem unerwarteten frühen Tode —, doch läßt sich aus dem Laufe des Gestirns nur ersehen, daß es eine stark excentrische Bahn besitzen muß.

Planet 457 hat von Prof. Wolf den Namen „Alleghenia" erhalten; es ist der erste an dem neuen photographischen Doppelfernrohre des Heidelberger astrophysikalischen Observatoriums entdeckte Planet. Die Linsen der zwei 16zölligen Objective sind von Brashear in der Stadt Allegheny (New York) geschliffen und bewähren sich vorzüglich. Mehrere der damit aufgenommenen neuen Planetoiden, wie 457, 459, 461, waren so schwach, daß Palisa, der sich um ihre Weiterverfolgung verdient gemacht hat, sie mit Mühe am 27-Zöller der Wiener Sternwarte sehen konnte. Sie sind also wohl noch lichtschwächer als oben angegeben ist. Solche winzige Gestirne bereiten den Beobachtern und Rechnern mehr Mühe, als sie der Wissenschaft Nutzen bringen. Allein trotzdem muß die Fortsetzung der photographischen Aufnahmen

auch derartig klein erscheinender Planeten dringend gewünscht werden, da sich unter ihnen vermuthlich manche sehr weit von uns entfernte finden werden, vielleicht sogar Planeten zwischen Jupiter und Saturn. Eine solche Entdeckung wäre von größtem Werthe und würde die auf andere uninteressante Minimalplaneten verwandte Mühe reichlich belohnen.

Im großen und ganzen bieten die Bahnen der vorjährigen neuen Planetoiden wenig bemerkenswerthes dar. Eine ziemlich starke Excentricität ($e = 0·308$) hat sich bei 455 herausgestellt, bei 458 ist sie noch nahe 0·25. Die größten Bahnneigungen gegen die Ekliptik besitzen die Planeten 456 ($i = 14·4^0$) und 463 ($i = 13·5^0$). Planet 462 war, wie die Rechnung zeigte, schon in zwei früheren Erscheinungen beobachtet worden, 1892 und 1897, eine Bahnbestimmung war jedoch damals unmöglich gewesen. Aehnlichkeiten der Elemente neuer mit denen älterer Planetoiden sind in folgenden Fällen hervorzuheben:

Planet	ω	☊	i	e	a
453	217·6°	11·5°	5·9°	0·111	2·185
422	333·1	8·9	5·0	0·214	2·229
298	132·4	8·0	6·3	0·097	2·263
458	272·8	135·9	14·2	0·245	2·996
360	284·0	133·7	11·6	0·169	3·004
(1893 D)	?	133·7	11·7	?	3·004
460	163·6	205·6	4·6	0·103	2·718
377	192·7	210·6	6.6	0·077	2·688
462	251·2	105·7	3·2	0·085	2·869
307	320·3	101·6	6·1	0·146	2·907

Von den im XIX. Jahrhundert, dessen erster Neujahrstag den ersten Planetoiden (Ceres) brachte, insgesammt entdeckten 463 Gliedern dieser Gruppe sind aufgefunden worden: in Frankreich 172 (von Charlois 97), in Deutschland (hauptsächlich von Luther und Wolf) 93, in Oesterreich 84 (von Palisa allein 83), in England 15, in Italien 13, in Dänemark 1, somit in ganz Europa 378, dazu in Nordamerika 79 und in Asien 6. Die unvollkommen beobachteten Planeten, über deren Bahnen genaues sich nicht ermitteln ließ, sind hierbei nicht berücksichtigt.

Wie schon im Vorjahre berichtet wurde, konnte der Planet Eros bereits seit Ende April 1900 beobachtet werden. In Opposition zur Sonne gelangte er erst Ende October, während

die geringste Entfernung von der Erde mit 47 Mill. km auf den 26. Dec. fiel. Auf den meisten Sternwarten wurde der Planet eifrig beobachtet um ein möglichst reiches Material zur Ableitung der Sonnenparallaxe zu gewinnen. Ein besonderes Programm für diesen Zweck war gelegentlich des im Juli 1900 in Paris abgehaltenen Astronomencongresses ausgearbeitet worden. Im Januar 1901 konnte der Director der Pariser Sternwarte Loewy bereits einige Angaben über den vermuthlichen Erfolg des Unternehmens machen. Von drei Hauptheilnehmern in Amerika (Madison, Washington und Yerkes-Sternwarte) und den europäischen Observatorien waren so viele Beobachtungen und Aufnahmen bekannt geworden, daß 306 Paare fast gleichzeitiger Ortsbestimmungen diesseits und jenseits des Atlantischen Oceans gebildet werden können. Jede derartige Beobachtungsgruppe liefert einen Werth für die Sonnenparallaxe, der innerhalb von 0·05″ sicher sein dürfte. Dem Mittel aus 300 Gruppen könnte dann höchstens ein Fehler von wenigen Tausendteln Secunden (0·003″) in der Sonnenparallaxe anhaften. Das Resultat würde somit über zehnmal zuverlässiger sein als das Ergebniß der kostspieligen Expeditionen zur Beobachtung der letzten Venusdurchgänge. Die Gelegenheit zu ähnlichen Untersuchungen wird sich beim Eros im neuen Jahrhundert noch oft darbieten, und eben darin liegt die hohe Bedeutung dieses an sich unscheinbaren Gestirns.

In seiner größten Lichtstärke kam nämlich der Planet im letzten Winter höchstens den Sternen 9. Größe gleich. Aber schon früh im Herbst fiel manchen Beobachtern eine nicht unerhebliche Lichtschwäche zu gewissen Zeiten auf. So notirte Prof. Valentiner in Heidelberg am 12. October, daß Eros sehr viel schwächer erschien als die Tage zuvor. Ferner berichtet H. Struve (Königsberg), daß er wiederholt den Eindruck gehabt habe, daß kleine Schwankungen in der Helligkeit des Planeten vorkommen, beispielsweise nach Ausweis des Beobachtungsbuches am 6. Jan. 1901. Prof. O. Knopf in Jena, ein sehr geübter Beobachter veränderlicher Sterne, hat seit November bei jeder Gelegenheit die Helligkeit des Eros bestimmt und starke Variationen bemerkt. — Die Mittheilungen dieser Wahrnehmungen wurden veranlaßt durch eine Bekanntmachung Egon v. Oppolzers (Potsdam) vom 9. Febr. 1901: „Eros scheint Helligkeitsschwankungen von

nahe einer Größenklasse aufzuweisen, die innerhalb weniger Stunden vor sich gehen. Möglichst zahlreiche Schätzungen gegen benachbarte Sterne im Laufe einer Nacht wären höchst erwünscht."

Dieser Aufforderung wurde nun seitens zahlreicher Beobachter aufs eifrigste entsprochen. E. Jost in Heidelberg, Becker und Kobold in Straßburg, Rossard in Toulouse, André in Lyon und andere theilten sehr bald werthvolle Beiträge zur genaueren Erforschung der Natur dieser Helligkeitsänderungen mit. Hier mögen die Beobachtungen von Deichmüller in Bonn angeführt werden, der zuerst die Dauer der Periode bestimmt hat [1]). Er fand am 21. und 22. Febr. folgende Größen des Eros:

21. Februar						22. Februar					
Zeit		Gr.	Zeit		Gr.	Zeit		Gr.	Zeit		Gr.
6^h	56^m	9·25	9^h	26^m	9·15	6^h	52^m	9·1	9^h	22^m	9·4
7	16	9·4	9	46	9·55	7	2	9·55	9	42	9·7
7	36	9·75	10	6	9·9	7	12	10·2	10	2	10·35
7	56	10·35	10	16	10·4	7	32	11·55	10	22	10·75
8	16	10·8	10	36	10·8	7	42	11·45	10	42	10·45
8	36	10·3	10	56	10·3	8	2	10·45	11	2	9·9
8	56	9·6	11	16	9·95	8	22	9·7	11	22	9·45
9	16	9·1	11	36	9·5	8	52	9·1	11	42	9·25

Minima fanden hiernach statt um $8^h\,9{\cdot}2^m$ und $10^h\,30{\cdot}8^m$ am 21 Febr. sowie um $7^h\,35{\cdot}6^m$ und $10^h\,22{\cdot}1^m$ am 22. Februar, Maxima am 21. Febr. $9^h\,18{\cdot}8^m$ und 22. Febr. $8^h\,50{\cdot}3^m$ und $11^h\,36{\cdot}4^m$. Die Periode ist nahezu $2^h\,37^m$.

Aus verschiedenen Gründen darf man schließen, daß dieser Zeitraum eigentlich nur die halbe Periode darstellt; Luizet in Lyon leitet aus eigenen Beobachtungen eine Periode von $5^h\,16^m$ ab, die zwei Maxima und zwei Minima umfaßt, wobei die Halbperioden abwechselnd $2^h\,51^m$ und $2^h\,25^m$ dauern. Auch Deichmüllers Angaben stimmen mit dieser längeren Periode und ihren beiden ungleichen Theilen recht befriedigend überein. Diese liefert nämlich folgende Minima und Maxima:

Minima 21. Febr. $8{\cdot}1^h$, $10{\cdot}5^h$, $13{\cdot}3^h$; 22. Febr. $5{\cdot}1^h$, $7{\cdot}5^h$, $10{\cdot}4^h$
Maxima 21. Febr. 6·5, 9·4, 11·8; 22. Febr. 6·4, 8·8, 11·7

1) Sitzungsber. Ges. f. Natur- u. Heilkunde Bonn 1901.

Die Unterschiede gegen Deichmüllers Beobachtungen steigen nie über 6 Min.

Als Ursache der Größenschwankung ist mit größter Wahrscheinlichkeit die Rotation des Eros anzunehmen, in Verbindung mit sehr bedeutenden Verschiedenheiten der Färbung und Gestaltung der einzelnen Oberflächengebiete. Diese müssen jedenfalls sehr beträchtliche Unebenheiten aufweisen, wodurch starke Schattenwirkungen zu Stande kommen können. Andererseits möchten auch annähernd parabolisch geformte Gruben von erheblicher Ausdehnung in geeigneter Stellung ähnlich Hohlspiegeln eine vermehrte Menge Sonnenlicht zur Erde reflectiren. Vielleicht wird mit der Zeit eben aus den Lichtschwankungen noch die ungefähre Figur dieses Planeten ergründet, die zweifellos sehr unregelmäßig ist und von der Kugelgestalt wesentlich abweicht. Prof. Seeliger in München hält diese Lichtschwankungen und die daraus zu folgernde unregelmäßige Gestalt des Eros mit Rücksicht auf die abnorme Bahn für eine Bestätigung seiner längst gehegten Vermuthung, Eros sei ein Sprengstück eines durch Collision mit einem anderen Weltkörper zerstörten Planetoiden. Diese Hypothese würde sich erst dann weiter verfolgen lassen, wenn die Auffindung weiterer Trümmer gelänge. Einstweilen ist nur ein Planet (228 Agathe) bekannt, dessen Bahn der Erosbahn sehr nahe kommt; eine fortgesetzte Nachsuchung nach neuen Planetoiden verspricht daher auch von diesem Gesichtspunkte aus immer noch interessante Ergebnisse.

Am 26-Zöller der Sternwarte zu Charlottesville (Virginia) constatirte Curtis am 1. Dec. 1900 bei 2000facher Vergrößerung, daß der Durchmesser des Eros geringer als 0·17″ oder 40 km gewesen sein muß.

So ist Eros, dessen Existenz vor wenigen Jahren wohl vielfach für unmöglich gehalten worden wäre, da die Planetoidengruppe als zwischen Mars- und Jupiterbahn eingeschlossen galt, der erste Planetoid, bei dem eine Axendrehung nachgewiesen werden konnte. Zweifellos werden auch andere, vermuthlich alle kleinen Planeten Rotationsbewegungen ausführen, wenn auch die Axen, um die dies geschieht, schwerlich eine feste Lage beibehalten werden. Schon manchem Beobachter war es räthselhaft, daß zuweilen einzelne solche Planeten kaum oder gar nicht zu sehen waren, die einige Tage zuvor oder später leicht beobachtet werden

konnten. Es ist öfter vorgekommen, daß ein Planetoid vergeblich gesucht wurde. Nachträglich hat es sich herausgestellt, daß die Berechnung seiner Stellung und seines Laufes correct war. Der Mißerfolg der Nachsuchung kann also nur an geringer Helligkeit gelegen haben. In dieser Hinsicht ist z. B. vor etwa 20 Jahren Planet Frigga viel besprochen worden.

Uebrigens ist im Vorjahre schon Prof. Wolf auf stärkere Helligkeitsschwankungen bei mehreren Planetoiden aufmerksam geworden. Seine Aufnahmen machen bei (345) Tercidina eine Rotation von $3^h 49^m$, bei (116) Sirona eine solche von $1^h 30^m$ wahrscheinlich. Jetzt, wo man die Möglichkeit erkannt hat, solche Rotationen aus Größenänderungen nachzuweisen, werden sich die Beispiele wohl rasch mehren.

Das Zodiakallicht. — Wie der Director der Sternwarte zu Nizza, Perrotin, mittheilt [1]), ist daselbst das Thierkreislicht um Mitternacht stets vom Ost- bis zum Westhorizont längs der Ekliptik ohne Unterbrechung sichtbar. Es hat aber in verschiedenen Jahren sich in wechselnder Helligkeit gezeigt; besonders glänzend stellte es sich im März und April 1900 dar.

A. Searle hat die Lage des Gegenscheins aus Beobachtungen von Douglaß in Arequiba vom August 1891 bis August 1892 abgeleitet [2]). Er findet den Längenabstand dieses Lichtflecks von der Sonne, abgesehen von den zufälligen Beobachtungsfehlern, für das ganze Jahr gleich 180°, d. h. der Gegenschein steht in Länge wirklich der Sonne gegenüber; die Breiten scheinen sich jedoch in systematischer Weise zu ändern, sie sind positiv von etwa 150° bis 300°, und negativ von 310° bis über 30° Länge. Die größte nördliche Breite ist gleich + 4°, die größte südliche gleich — 2° beobachtet. Gleichzeitige Beobachtungen zu Arequiba und an mehreren Sternwarten der Vereinigten Staaten (Lick, Harvard u. a.) lieferten für die Parallaxe des Gegenscheins einen unmerklich kleinen Werth. Jedenfalls stammt also dieses Licht aus dem Raumgebiete jenseits der Mondbahn.

Die Erscheinung des Zodiakallichts und des Gegenscheins wird übrigens beeinflußt durch einige ausgedehnte, sehr matt

1) Comptes Rendus Bd. CXXX p. 1684.
2) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXIII p. 15.

leuchtende Regionen des Sternhimmels, die von A. Searle und W. M. Reed näher untersucht worden sind[1]). So konnte das unveränderliche Vorhandensein zweier Lichtbänder oder schwacher Ausläufer der Milchstraße nachgewiesen werden, von denen eines vom Adler durch Wassermann, Fische, Walfisch, Widder bis zu den Pleiaden zieht, während das andere sich vom Krebs durch Löwen und Sextant bis Haar der Berenice erstreckt. Das erstere Band ist am hellsten im Stier. Kommt der Gegenschein in diese Region, so glaubt man ihn verlängert und heller zu sehen, ähnlich wie es im vorigen Jahre (XXXVI S. 51) nach Barnard's Beobachtungen beschrieben worden ist.

Wegen der großen Schwierigkeit, mit welcher die Schätzung der Helligkeit wie die Ermittelung der Grenzlinien des Zodiakallichts verknüpft ist, hat Prof. Wolf in Heidelberg photographische Aufnahmen desselben mittels eines eigens zu diesem Zwecke gebauten Apparates begonnen, den er Schnittphotometer nennt[2]). Ein aus drei Linsen zusammengesetztes Objectiv von 37 mm Oeffnung und nur 25 mm Brennweite erzeugt sehr helle Bilder, die durch eine enge Blende auf die photographische Platte fallen. Indem mehrere geradlinige Reihen kleiner Abschnitte aus dem Zodiakallicht aufgenommen werden, wobei die Belichtung auf die Zehntelsecunde genau regulirt werden kann, erhält man ein System von Punkten, von denen die hellsten die Lage der Axe des Lichtkegels bestimmen. Die Helligkeitsschätzung der punktförmigen Ausschnitte erwies sich sehr sicher, wie unabhängige Taxirungen durch einen zweiten Beobachter zeigten. Die ersten Aufnahmen, die im Frühjahr 1900 von der am Abendhimmel aufsteigenden Lichtpyramide erhalten sind, scheinen anzudeuten, daß die Axe des Zodiakallichts nicht genau in der Ekliptik liege, sondern mehr der Ebene des Sonnenäquators sich anschmiege. Auch vom Gegenschein hat Wolf einige Querschnitte aufnehmen können. Mit diesem Apparat ist zum ersten Mal ein Vorschlag, den der amerikanische Astrophysiker Wadsworth gemacht hat, in die Praxis übersetzt worden, daß man zur Aufnahme und besonders zur Auffsuchung sehr ausgebreiteter, aber äußerst lichtschwacher Nebelflecken kleine Objective mit noch kleinerer Brennweite verwenden

1) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXIII p. 25.
2) Berichte d. Münchener Akademie Bd. 30 S. 197.

solle — z. B. Mikroskopobjective! Seien solche „phosphorescirende" Regionen einmal entdeckt, so würde sich das weitere, die genauere Untersuchung ihrer Gestalt und ihres Baues, schon finden!

Nicht übergehen wollen wir eine von dem ausgezeichneten Theoretiker F. R. Moulton in Chicago gegebene Erklärung der Natur des Gegenscheins[1]). Man darf mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der Raum zwischen den Planeten von unzähligen Meteoren in allen möglichen Richtungen und mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten durchflogen wird. Auf jene Meteore, welche der Sonne ungefähr gegenüber etwa 1 bis 1·5 Mill. km außerhalb der Erdbahn sich befinden, übt die Erde eine eigenthümliche Attractionswirkung aus. Dieselben werden nämlich etwas länger in der Nähe des Oppositionspunktes zurückgehalten, als es bei Abwesenheit der Erde der Fall wäre. So bildet sich um jenen Punkt eine reelle Ansammlnng von Meteoren, deren vereinigtes Licht (reflectirtes Sonnenlicht) sich sehr wohl als matter Fleck, als „Gegenschein" für uns bemerkbar machen könnte.

Vermuthlich wirken noch andere Ursachen bei der Entstehung des ganzen Zodiakallichts mit, dessen Beobachtung besonders an ländlichen Orten, die nicht durch Fabrikenrauch und nächtliche Straßenbeleuchtung gestört sind, aufs angelegentlichste empfohlen sei. Denn auch ohne jegliches Instrument lassen sich werthvolle Resultate über die Lage und Helligkeit des Lichtes gewinnen.

Die Kometen und Meteore.

Neue Kometen hat das Jahr 1900 nur drei gebracht, von denen sich nur der zweite durch etwas größere Helligkeit ausgezeichnet hat.

Komet 1900 I wurde am 31. Jan. von Giacobini in Nizza entdeckt, drei Monate vor dem Perihelburchgang in über 300 Mill. km Entfernung von der Erde. Er war sehr schwach, 13. Größe, nahm aber an Helligkeit zu, während er vom Sternbild Eridanus langsam durch die Fische gegen Andromeda zog. Im April blieb er in den Sonnenstrahlen verborgen, konnte indessen im Sommer bei seinem raschen Lauf durch den Schwan

1) Astronomical Journal Bd. XXI p. 17.

und die Leier noch längere Zeit in größeren Fernrohren bequem beobachtet werden, zumal er (im Juli) der Erde bedeutend näher kam als bei der Entdeckung (bis auf 142 Mill. km). Abetti in Arcetri beschreibt den Kometen am 22. Febr. als kleinen Nebel, vergleichbar einem verwaschenen Stern 11. bis 12. Gr.; die Lichtstärke war offenbar schwankend, denn am nächsten Abend war der Komet sehr schwach, gleich einem unscharfen Stern, wobei die Nebelhülle sehr dünn und kaum auf dem äußerst reinen Himmelsgrunde zu unterscheiden war. Nach dem 3. März konnte Abetti den Kometen theils wegen ungünstiger Stellung, theils wegen Mondscheins oder Bewölkung nicht wieder sehen bis zum 23. Juni. Von da bis 3. Juli blieb das Gestirn für den $10^1/_2$ zöll. Refractor stets an der Grenze der Sichtbarkeit (13. Gr.) als kleines Nebelwölkchen mit geringer Verdichtung. Am längsten wurde der Komet auf der Licksternwarte verfolgt, wo die letzte Beobachtung am 17. August angestellt ist.

Der Lauf des Kometen 1900 I während dieser sechs Monate wird befriedigend durch folgende Bahnelemente dargestellt:

$$\begin{aligned} T &= 1900 \text{ April } 28{\cdot}94314 \text{ M.Zt. Berlin} \\ \omega &= 24^0\ 21'\ 27{\cdot}1'' \\ \Omega &= 40\ \ 22\ \ 30{\cdot}9 \quad \Big\}\ 1900{\cdot}0 \\ i &= 146\ \ 27\ \ \ 9{\cdot}8 \\ q &= 1{\cdot}33186 \end{aligned}$$

Aehnlichkeit mit der Bahn eines älteren Kometen ist nicht zu bemerken. Erwähnung verdient noch eine photographische Aufnahme von Wolf, am 21. Febr., auf welcher der Komet eine Schweifspur in nordöstlicher Richtung erkennen läßt. „Die Helligkeit liegt zwischen der des Kometen Holmes im August und Oktober 1899 und der des Kometen Tuttle um die Zeit seiner Auffindung. Man dürfte ihn also 12. Gr. schätzen."

Komet 1900 II wurde am 23. Juli unabhängig in Europa von Borrelly (Marseille) und einige Stunden später in Amerika von Brooks (New York) entdeckt. Er bewegte sich vom Widder sehr rasch, täglich 3°, nach Norden und stand Ende August nur 4° vom Nordpol entfernt, ging den kleinen Bären umkreisend bis 65° Decl. zurück um dann über die Sterne η und ε dieses Sternbildes abermals gegen den Polarstern zu ziehen. Die Entfernung von der Erde betrug anfänglich 70 Mill. km, sie wuchs erst langsam dann rascher bis auf 300 Mill. km am

22. Dec., dem Tag der letzten Beobachtung auf der Licksternwarte. Die besten Bahnelemente dürften die nachstehenden sein, die von Scheller und Wedemeyer in Hamburg aus Beobachtungen vom 24. Juli bis 7. Aug. berechnet wurden:

$$\begin{aligned} T &= 1900 \text{ Aug. } 3{\cdot}23651 \text{ M.Zt. Berlin} \\ \omega &= 12^0\ 25'\ 34{\cdot}8'' \\ \Omega &= 328\ \ 0\ \ 26{\cdot}2 \\ i &= 62\ \ 30\ \ 44{\cdot}0 \\ q &= 1{\cdot}014806 \end{aligned} \quad \left.\begin{matrix}\\ \\ \\ \end{matrix}\right\} 1900{\cdot}0$$

Einige Aehnlichkeit findet sich zwischen dieser Bahn und der des Kometen von 1802 ($\omega = 21{\cdot}9^0$, $\Omega = 318{\cdot}3^0$, $i = 57{\cdot}0^0$, $q = 1{\cdot}094$); außerdem ist eine gewisse Analogie mit der Gruppe der zumeist großen Kometen 1807, 1881 III, 1888 Sawerthal, 1889 Davidson und 1892 I Swift nicht zu verkennen (Jahrb. XXX, 60).

Wie diese Kometen war auch 1900 II recht hell und konnte eben mit freiem Auge gesehen werden. Im Fernrohr erschien er 7. Gr., er besaß einen birnförmigen Kern ähnlich einem Doppelstern aus zwei ungleichen in Berührung befindlichen Componenten und einen Schweif, der auf photographischen Aufnahmen von Palmer (Licksternwarte) am 25. Juli in einer Länge von über 6° sich abbildete. Auf zwei zweistündigen Aufnahmen vom nächsten Abende war der Schweif nur 1° lang. Am 11. August erschien der Kern scharf und rund in der Helligkeit eines Sterns 11. Gr., die Helligkeit des ganzen Kometenkopfes war 9·5. Größe. Nach den Schätzungen Abetti's war die Lichtabnahme minder rapid:

2. Aug. 7.—8. Gr., fächerförmiger Schweif;
19. „ 8. Gr., deutlicher Schweif;
23. „ Schweif ⅓° lang, Richtungswinkel 315°;
30. „ Komet noch ziemlich hell, Schweifrichtung 45°.
2.—5. Sept. Komet kaum 9. Gr.. Schweif abgeblaßt.
Mitte „ 10. Gr., Schweif schwach, 10' lang.
1. Oct. Komet bedeutend schwächer geworden, 12. Gr.

Bis Ende Okt. wurde der Komet noch an mittelgroßen Fernrohren beobachtet, am 22. Dec. erschien er im 36-Zöller der Lickssternwarte nur noch in der Helligkeit der Sterne 15. Gr.

Komet 1900 III ist wieder ein Giacobini in Nizza am 20. Dec. gelungener Fund, der darum besonders interessant ist,

weil es sich um einen kurzperiodischen handelt, der in ähnlicher Bahn einhergeht wie die periodischen Kometen Wolf und Barnard 1892 V. Die von Prof. Kreutz in Kiel berechneten Bahnelemente lauten:

$$
\begin{aligned}
T &= 1900 \text{ Nov. } 28{\cdot}3080 \text{ M.Zt. Berlin} \\
\omega &= 171^{\circ}\ 29'\ 10{\cdot}6'' \\
\Omega &= 196\ \ 32\ \ 33{\cdot}8 \quad \Big\}\ 1900{\cdot}0 \\
i &= 29\ \ 52\ \ 16{\cdot}9 \\
q &= 0{\cdot}93414 \\
e &= 0{\cdot}74170 \\
U &= 6{\cdot}89 \text{ Jahre}
\end{aligned}
$$

Die Elemente der „verwandten" Kometen sind:

	K. Wolf	K. Barnard	K. 1857 IV
ω =	172° 52′ 34″	170° 0′ 31″	180° 57·6′
Ω =	206 29 4	206 30 57	201 25·6
i =	25 12 16	31 16 19	32 46·1
q =	1·6030	1·4322	0·9804
e =	0·5553	0·5897	0·7468
U =	6·845 Jahre	5·55 Jahre	240 Jahre

Auf die Aehnlichkeit der Bahn des neuen Kometen mit der des Kometen 1857 IV, der eine Umlaufszeit zwischen 230 und 260 Jahren besitzt, hat Prof. Deichmüller in Bonn hingewiesen. Vielleicht darf man auch den Kometen 1874 IV hierherzählen ($\omega = 149{\cdot}6^{0}$, $\Omega = 215{\cdot}9^{0}$, $i = 34{\cdot}1^{0}$, $q = 1{\cdot}688$, U = 290 bis 320 Jahre).

Leider war der Komet Giacobini wenig hell und befand sich in einer immer ungünstiger werdenden Stellung, so daß nur wenige Beobachtungen zu Stande gekommen sind. Er stellte sich im December als kleiner Nebel von 40″ bis 50″ Durchmesser mit einer Verdichtung in der Mitte dar, die 12. Gr. gewesen sein mochte. Die Gesammthelligkeit kam der von Sternen 10. oder 11. Gr. nahe. Am 23. Jan. beobachtete Kobold am 18-Zöller in Straßburg den Kometen und nennt ihn „klein, rund, wenig heller in der Mitte; bei vorüberziehendem Dunstschleier nur mit großer Mühe zu erkennen." Am 36zöll. Lickrefractor wurde der Komet von Aitken das letzte Mal am 15. Febr. beobachtet; er war so schwach, daß ein Stern 7·5. Gr. im Gesichtsfeld ihn überstrahlte. Sorgfältige Nachsuchungen, die unter besten Bedingungen am 8. März angestellt wurden, blieben

erfolglos. Die am 15. Febr. erlangte Position stimmte gut mit den elliptischen Elementen von Kreutz.

Ein sehr heller Komet (1901 a) mit mehrfachem Schweife wurde in der letzten Aprilwoche 1901 für die Südhalbkugel sichtbar. Provisorische Bahnelemente, die von Prof. Kreutz in Kiel berechnet sind, lauten:

$$
\begin{aligned}
T &= 1901 \text{ April } 24{\cdot}2614 \text{ M.Zt. Berlin} \\
\omega &= 202^{\circ}\ 50{\cdot}0' \\
\Omega &= 109\ \ 57{\cdot}2 \quad \Big\} \ 1901{\cdot}0 \\
i &= 131\ \ 26{\cdot}0 \\
q &= 0{\cdot}24461
\end{aligned}
$$

Periodische Kometen. — Die Kometen de Vico-Swift (1894 IV), Barnard (1884 I) und Brorsen, die im Jahre 1900 oder Anfangs 1901 ihre Sonnennähen hätten passiren sollen, sind wie vorherzusehen wegen ungünstiger Stellung und minimaler Helligkeit nicht aufgefunden worden. Namentlich hat Perrine nach den beiden erstgenannten Kometen am 36 zöll. Lickrefractor sorgfältige Nachforschungen angestellt. Komet 1894 IV hatte seit seiner letzten Erscheinung sehr starke Jupiterstörungen erlitten, die von F. H. Seares genau berechnet worden sind. Durch 6 1/2 Monate war die Entfernung des Kometen vom Jupiter kleiner als 0·5 geblieben und hatte am 7. April 1897 ein Minimum von 0·43 erreicht. Der Durchgang durch das Perihel hat sich um 6 Monate verspätet. Die jetzige Bahn besitzt folgende, von den früheren (Jahrb. XXXVI, 60) beträchtlich abweichende Elemente[1]):

$$
\begin{aligned}
T &= 1891 \text{ Febr. } 13{\cdot}7082 \text{ M.Zt. Berlin} \\
\omega &= 324^{\circ}\ \ 6'\ 17'' \\
\Omega &= 24\ \ 50\ \ 39 \quad \Big\} \ 1900{\cdot}0 \\
i &= 3\ \ 35\ \ 17 \\
q &= 1{\cdot}66960 \\
e &= 0{\cdot}51566 \\
U &= 2337{\cdot}74 \text{ Tage} = 6{\cdot}40 \text{ Jahre}
\end{aligned}
$$

Die Perihellänge ist nur um $3\,^1/_2{}^{0}$ nach Osten verschoben, dagegen hat sich die Knotenlinie um 24° gegen Westen gedreht unter Zunahme der Bahnneigung um 38′. Die Excentricität ist kleiner geworden, die Umlaufszeit ist um 200 Tage gewachsen.

1) Astron. Nachrichten Bd. 153 S. 129.

Die Periheldistanz hat sich um ein Fünftel vergrößert, was zur Folge hat, daß die Maximalhelligkeit, soweit diese von den Entfernungen von Sonne und Erde abhängt, auf den vierten Theil des Betrages in der Bahn von 1894 herabgesetzt wird.

Im Sept. 1901 wird der Encke'sche Komet, im Sept. oder Oct. 1902 der Komet Swift 1895 II und im Dec. 1902 der Komet Tempel-Swift (von 5·33 Jahren Umlaufszeit) in das Perihel kommen.

Aeltere Kometen. — Die Bahn des vom 11. Juni 1898 bis 6. Dec. 1899 beobachteten Kometen 1898 VII (Coddington) ist auf Grund einer sehr großen Zahl von Ortsbestimmungen von C. J. Merfield definitiv berechnet worden[1]. Das Resultat ist folgende Hyperbel:

$$\begin{aligned} T &= 1898 \text{ Sept. } 14{\cdot}08144 \text{ M.Zt. Berlin} \\ \omega &= 233^\circ\ 15'\ 17{\cdot}7'' \\ \Omega &= 73\ \ 59\ \ 18{\cdot}0 \quad \} 1898{\cdot}0 \\ i &= 69\ \ 56\ \ 0{\cdot}2 \\ q &= 1{\cdot}7016046 \\ e &= 1{\cdot}0010336 \pm 0{\cdot}0000111 \end{aligned}$$

Im Jahrb. XXXV, 69 wurde einer eigenthümlichen Verdichtung im Schweife des Kometen 1892 I Erwähnung gethan, die sich auf photographischen Aufnahmen vom 5. bis 10. April abgebildet hatte. W. H. Pickering hat über die von ihm gemessenen Entfernungen dieses Objects vom Kerne des Kometen eingehende Untersuchungen angestellt[2]. Aus diesen Distanzen, die im folgenden unter A_0 angeführt sind, wurden zunächst die Längen der Senkrechten A_1 berechnet, welche von der Verdichtung auf die Tangente an der Kometenbahn im Perihelpunkt gezogen waren. Diese Zahlen zeigten eine von Tag zu Tag zunehmende Geschwindigkeit an, die durch eine von der Sonne ausgehende Abstoßungskraft erzeugt zu sein scheint. Da diese Kraft allmählich schwächer wirken mußte, je größer die Entfernung des Kometen und damit auch der Condensation von der Sonne wurde, hat Pickering eine Reduction auf eine gleichbleibende Abstoßungskraft (Acceleration) angebracht. Indem noch mit Hilfe der vorläufig ermittelten Geschwindigkeiten die Beobachtungen auf die-

1) Astron. Nachrichten Bd. 154 S. 229.
2) Annals of Harvard Obs. Bd. XXXII p. 267.

selbe Tagesstunde ($21{\cdot}6^h$ Greenwicher Zeit) bezogen wurden, ergaben sich als Entfernungen der Condensation von der Bahntangente am Perihel die Zahlen A_2; diese sämmtlichen Zahlen bedeuten Tausende von km:

Tag	A_0	A_1	A_2	A_3
5. April	906	896	885	885
6. "	2510	2509	2505	2511
7. "	5851	5816	5746	5740
8. "	10346	10240	10572	10572
10. "	25650	25262	25913	25044

Die täglichen Differenzen von A_2 zwischen dem 5. und 8. April, nämlich 1620, 3241 und 4826 Tausend km sind die mittleren täglichen Bewegungen. Die tägliche Zunahme (Acceleration) dieser Geschwindigkeiten sollte, da die Abnahme der Sonnenwirkung schon eliminirt ist, unveränderlich sein. Da der Unterschied der beiden Werthe 1621 und 1585 nur gering ist, nimmt Pickering das Mittel 1603 000 km für die Acceleration an und berechnet nun rückwärts die Tangentenabstände der Verdichtung. Die so gefundenen Zahlen A_3 sind für die Tage vom 5. bis 8. April fast identisch mit den die Messungen ausdrückenden Zahlen A_2. Auf der Platte vom 10. April war die Verdichtung schon so schwach, daß ihre Messung kaum ausführbar war; vielleicht war das gesehene Object überhaupt nicht identisch mit der Condensation der Vortage. Eine Einwirkung des Kometenkerns selbst läßt sich in der Bewegung dieser Wolke nicht erkennen. Die Abstoßung seitens der Sonne setzte etwa einen halben Tag vor dem erstgenannten Datum, also April 5·4 ein; die Entfernung der Verdichtung von der Bahntangente war damals 672 000 km, vom Kern etwa 700 000 km. Bis zu diesem Abstande müßte die Wolke durch die Kerneruption selbst weggetrieben worden sein, wenn sie sich nicht aus den in jenem kritischen Gebiete befindlichen Stoffen gebildet hat. Leider war keine Spur des merkwürdigen Gebildes auf früheren Aufnahmen zu entdecken, so daß seine anfängliche Geschichte in Dunkel gehüllt bleibt.

Aus der täglichen Acceleration von 1603 000 km, die für die Periheldistanz $q = 1{\cdot}02683$ des Kometen gilt, erhält man durch Division mit dem Quadrate von 86400 (Secunden im Tag) die Acceleration dieser Abstoßungskraft der Sonne pro

Secunde gleich 21·474 cm. An derselben Stelle des Raumes beträgt die Beschleunigung der Anziehungskraft der Sonne nur 0·5562 cm. Da diese durch die Abstoßung aufgehoben wurde, so erhöht sich letztere noch auf 22·03 cm und ist daher 39·5 oder rund 40 mal so groß gewesen als die Schwerkraft. Vermuthlich werden die übrigen Schweifpartikel der Kometen in ähnlicher Weise von der Sonne in den Raum zurückgetrieben. Ueber die Natur dieser Repulsionskraft lassen sich nur unsichere Hypothesen aufstellen. Sie darf wohl nicht mit der nach Ekholm's Theorie (s. Einleitung) aus Bestrahlung entstehenden Beschleunigung kleinster Raummoleküle verwechselt werden. Als ein sicheres Ergebniß der Untersuchung, die Pickering an der Lichtwolke im Schweife des Swift'schen Kometen ausgeführt hat, ist hingegen das Vorhandensein feinvertheilten Stoffes in der Nebelhülle und den Schweifen der Kometen anzusehen. Handelte es sich blos um Lichterscheinungen in dem einen Kometen umgebenden Raume, so wäre schwer zu erklären, wie sich eine solche Erregung mit rapid wachsender Geschwindigkeit fortpflanzen sollte, da die allgemeine stoffliche Raumerfüllung jedenfalls nur mäßige Dichtedifferenzen aufweisen dürfte.

Einer der berühmtesten Kometen des vorigen Jahrhunderts war der große Komet 1843 I, der am 28. Febr. bei Tage ganz nahe bei der Sonne sichtbar geworden ist und nachher bis über die Mitte April hinaus in den Abendstunden beobachtet werden konnte. In den Jahren 1880, 1882 und 1887 sind dann noch drei große Kometen erschienen, die in ähnlichen Bahnen laufen wie der 43er. Unter ihnen ist der große Septemberkomet 1882 II fast acht Monate lang gesehen worden; seine Bahn wurde in meisterhafter Weise durch Prof. Kreutz in Kiel untersucht, und seine Umlaufszeit, d. h. die Umlaufszeit des Hauptkerns zu 772 Jahren bestimmt (Jahrb. XXVII, 64). Einer der Nebenkerne, die sich kurz nach dem Periheldurchgang vom Hauptkerne getrennt hatten, wird um 100 Jahre früher, zwei andere um 100 bezw. 200 Jahre später wiederkehren. So ist aus dem einen Kometen ein System von mindestens vier Kometen entstanden, die alle in gleicher Bahnebene laufen und nur verschiedene Excentricitäten und Umlaufszeiten besitzen. Aehnliche Theilungen mögen in früheren Jahrtausenden zur Abtrennung der drei anderen verwandten Kometen des vorigen Jahrhunderts geführt haben. Prof. Kreutz

hat nun auch seine Untersuchungen über diese sowie einige weitere Kometen mit ähnlichen Bahnen ausgedehnt [1]).

Er findet zunächst für den großen Kometen von 1843 eine Umlaufszeit von 512·4 ± 70·7 Jahren. Um zu beweisen, daß die im Jahre 1880 aufgestellte Behauptung einer Identität des Kometen 1880 I mit dem von 1843 unzulässig ist, berechnet Kreutz unter Voraussetzung einer Umlaufszeit von 36·92 Jahren die übrigen Elemente des 43er Kometen so, daß sie sich den Beobachtungen so eng als möglich anschließen. Allein während die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung bei der 500jährigen Periode nur wenige Secunden betragen, überschreiten sie bei der 37jährigen Periode eine Minute; eine sehr zuverlässige Bestimmung des Abstandes des Kometen von der Sonne am 28. Febr. weicht jetzt sogar um 206″ ab, während sie vorher auf 5″ stimmte. Damit ist die Unmöglichkeit einer so kurzen Periode und einer Identität des Kometen von 1843 mit dem von 1880 dargethan. Selbst einer Umlaufszeit von 175 Jahren, durch welche eine Identität mit einem großen Kometen von 1668 ermöglicht würde, widerspricht das Beobachtungsmaterial von 1843. Dagegen wäre eine etwa 800jährige Periode, ähnlich der des Kometen 1882 II sehr gut möglich, so daß sich also die Verwandtschaft mit letzterem Weltkörper auch auf die Dimension der Bahn bezieht. Wesentlich größer kann die Umlaufszeit nicht sein, sie könnte aber vor 1843 länger gewesen sein, falls der Komet bei seinem nahen Vorübergang an der Sonne im Coronagebiet einen Widerstand erfahren hätte. Leider ist er vor dem Perihel nicht beobachtet worden, so daß sich über eine etwaige Hemmung und daraus folgende Bahnänderung nichts sagen läßt.

Die Bahn des Kometen 1880 I bleibt viel unbestimmter, weil die Beobachtungen der kernlosen Nebelmasse, die den Kopf bildete, nur vom 5. bis 19. Febr. reichen. Dieselben lassen sich befriedigend durch parabolische Elemente darstellen. Kreutz versucht auch hier eine Umlaufszeit von 36·9 Jahren einzuführen, indessen werden die Fehler größer als in der Parabel. Eine Umlaufszeit von 800 Jahren kann dagegen nicht als außer dem Bereich der Möglichkeit liegend angesehen werden.

Von dem Kometen 1887 I liegen nur ganz rohe Ortsan-

1) Ergänzungsheft zu d. Astron. Nachr. Nr. 1.

gaben vor, weil ein Kopf überhaupt nicht zu sehen war und das Gestirn sich als ein in seiner ganzen Länge gleichförmiges Lichtband darstellte. Außerdem dauerte die Sichtbarkeit nur zwölf Tage. Die definitiven und die unter Annahme einer 800 jährigen Periode erhaltenen Bahnen dieser Kometen sind:

Komet	1843	1880	1887
T =	Febr. 27·448196	Jan. 27·655411	Jan. 11·16865
ω =	82° 38′ 2·5″	86° 14′ 34·0″	58° 21·1′
☊ =	1 19 51·2	6 5 48·5	324 37·7
i =	144 20 4·2	144 39 4·8	128 27·9
q =	0·00552727	0·00549437	0·009665
e =	0·9999137	1·0	
U =	512·39 ± 70·7	unendlich	
T =	Febr. 27·451546	Jan. 27·616715	
ω =	82° 48′ 4·5″	83° 16′ 6·6″	
☊ =	1 31 55·0	2 2 58·1	
i =	144 22 8·4	144 2 41·8	
q =	0·00548971	0·00594931	
e =	0·9999363	0·9999310	
U =	800.8	800·0	
Aequ. =	1843·0	1880·0	1887·0

Zwischen den Bahnebenen dieser sonnennahen Kometen und des ebenfalls sehr großen Kometen von 1680 ($\omega = 350^0\ 37{\cdot}8'$, ☊ $= 274^0\ 57{\cdot}8'$, $i = 60^0\ 40{\cdot}6'$) bestehen einige merkwürdige Beziehungen.

a) Die Schnittlinie der Bahnebenen von 1843 I und 1882 II fällt mit den großen Axen beider Bahnen zusammen; die Periheldistanzen sind nahezu gleich. Waren beide Kometen einmal gleichzeitig im Perihel, so betrug ihre gegenseitige Entfernung nur 330 000 km und vielleicht noch weniger, wenn die Bahnen durch Störungen inzwischen etwas verschoben worden sind. Es „läßt sich also kaum die Vermuthung von der Hand weisen, daß beide Kometen Stücke eines Hauptkometen sind, und daß die Trennung zu irgend einer früheren Zeit im Perihel vor sich gegangen ist."

b) Die nämlichen Beziehungen hat Kreutz auch zwischen den Kometen 1843 I und 1880 I entdeckt, sowie c) zwischen 1880 I und 1882 II, nur macht die größere Unsicherheit der Elemente des 80er Kometen diese Beziehungen weniger auffällig.

d) Auch die Bahnlinien der zwei Kometen 1882 II und 1680 kreuzen sich in geringem Abstande, der sich aus den Ele-

menten zu 76 000 km ergiebt, aber auch — mit Rücksicht auf die den Bahnen dieser Kometen noch anhaftende Unsicherheit — völlig gleich Null angenommen werden kann. Auch diese zwei Kometen könnten somit in einer freilich sehr weit zurückliegenden Zeit — die Periode des Kometen von 1680 beläuft sich auf mehrere Jahrtausende — durch Theilung eines älteren Kometen zwei selbständige Weltkörper geworden sein.

e) Die für den Kometen 1882 II geltenden Bemerkungen können auch bezüglich der Beziehung zum Kometen 1680 auf den Kometen 1843 II angewandt werden.

Prof. Kreutz untersucht zum Schluß noch die Bahnverhältnisse mehrerer anderer Kometen mit kleiner Periheldistanz. Ein solcher war der bei der Sonnenfinsterniß vom 16. Mai 1882 in den Coronastrahlen gesehene Komet. Von M. W. Meyer wurde zuerst darauf hingewiesen, daß dieses Gestirn zu der Gruppe der Kometen 1843—80—82 gehört. Die Rechnung von Kreutz ergiebt eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieser Finsternißkomet in der Bahn des Kometen 1843 I einherging.

Dagegen spricht die Bewegung des bei der Finsterniß vom 16. April 1893 auf mehreren Stationen photographirten sonnennahen Kometen (Jahrb. XXXI, 62) für eine gänzlich verschiedene Bahn; der Komet ist somit nicht zu der Kreutzschen Gruppe zu rechnen.

Nach dem großen Sternschnuppenfall vom 27. Nov. 1872 hat bekanntlich Pogson in Madras, aufgefordert von Klinkerfues, nach dem Biela'schen Kometen in der Richtung gesucht, nach der sich der Biela'sche Meteorschwarm entfernte. Er fand auch einen Kometen an jenem Orte, den er aber nur am 2. und 3. Dec. beobachtete und dessen Bewegung sich schwer mit der Bahn des Biela'schen in Einklang bringen läßt. Eine directe Berechnung der Bahn ist nicht möglich, es ist aber wahrscheinlich, daß sie eine kleine Periheldistanz besitzt und vielleicht ebenfalls verwandt ist mit den oben behandelten vier Kometenbahnen.

Unter den Kometen früherer Jahrhunderte ist zunächst bemerkenswerth der von 1668. Von diesem weist Kreutz mit voller Bestimmtheit nach, daß er in der Bahnebene des Kometen 1843 I gelaufen ist, während die Elemente des großen 82er Kometen zur Darstellung der Beobachtungen von 1668 nicht genügen.

Bei dem Kometen von 1689 ergab eine von Holetschek ausgeführte Bahnbestimmung einen kleinen Perihelabstand, im übrigen aber stark von unserer Gruppe abweichende Elemente. Auch Kreutz findet, daß die Bahn nicht zu dieser Gruppe gehören kann. Ueber einen hellen Kometen von 1695 läßt sich nichts entscheidendes sagen, wogegen der erste Komet von 1702 in der Bahn des Septemberkometen 1882 II einhergegangen zu sein scheint.

Endlich wäre noch der Komet von 1106 zu nennen, der höchst wahrscheinlich die vorige Erscheinung des Kometen 1882 II darstellt.

Kometarische Meteore. — Nachdem schon in den Jahren 1898 und 1899 die Erwartungen auf eine großartige Erscheinung des Leonidenschwarms getäuscht worden waren, blieb noch einige Hoffnung auf ein nachträgliches Eintreffen dieser Meteore. Inzwischen hatten J. Stoney und Downing in Greenwich ihre Berechnungen über die Störungen fortgesetzt, welche die Bahn des Schwarmes während der letzten Umlaufsperiode erfahren hat, mit dem Ergebnisse, daß der im November 1900 fällige Abschnitt des Meteorzuges 2·7 Mill. km innerhalb der Erdbahn an dieser vorübergehen sollte. Aus der Dauer der großen Sternschnuppenregen von 1866, 1867 u. anderen Jahren ist zu folgern, daß der Querschnitt des Schwarmes in der Richtung, in welcher ihn die Erde kreuzte, nur 500 000 km breit ist. Wenn nun auch in anderer Richtung die Ausdehnung des Schwarmes größer angenommen werden dürfte, so war es doch von vornherein sicher, daß in fast 3 Mill. km Abstand von der Mitte die Meteore nur noch recht dünn gesät sein konnten, zumal 1898 bei einer Distanz von 1·5 Mill. km und 1899 bei einer solchen von 2·2 Mill. km nur verhältnißmäßig wenige Leoniden sichtbar geworden sind.

In der That scheint die Häufigkeit dieser Sternschnuppen gegen die Vorjahre noch zurückgegangen zu sein. In Greenwich ergaben die Zählungen an Meteoren überhaupt (M) und unter diesen an Leoniden (L) folgende Summen:

13./14. Nov.	25 M,	5 L	in 5	Stunden
14./15. „	20 „	5 „	„ 2	„
15./16. „	55 „	23 „	„ 4·5	„

E. C. Willis in Norwich zählte vom 10. bis 16. Nov. in 12½ Stunden, von denen aber ein Theil durch Wolken oder

Mondschein gestört war, 42 Leoniden und 110 sonstige Meteore. Das Maximum fiel auf den 14./15. Nov. mit einer stündlichen Anzahl von 13; in der folgenden Nacht war die Erscheinung äußerst dürftig.

Gleich geringfügig fanden die Pariser Beobachter das Leonidenphänomen. Zwei Ballons stiegen von Paris am 14. und am 15. Nov. früh auf, brachten aber nur dürftige Resultate. Photographische Aufnahmen wurden gemacht, man konnte aber auf den Platten keine Meteorspuren finden.

In Athen beobachtete Eginitis am 14. Nov. von $16{\cdot}7^h$ bis $17{\cdot}8^h$ 6 aus dem Löwen kommende Sternschnuppen. Am 15. zählte er von Mitternacht bis $17{\cdot}8^h$ 32, am 16. 6, am 17. trotz klarster Luft keine dem Löwen entstammende Meteore mehr. Er unterschied an jenen Tagen stets zwei Radianten, einen reicheren bei ζ und einen schwächeren bei α Leonis.

In Lund wurden vom 15. auf 16. Nov. von vier Beobachtern 80 Meteore bemerkt, unter denen 50 bis 60 Leoniden sich befanden.

An vier Abenden zwischen 19. und 27. Nov. haben in Pola drei Beobachter 162 Sternschnuppen gezählt. Dem zum Bielaschen Kometen in naher Beziehung stehenden Schwarme, dessen Radiant bei γ Andromedae liegt, gehörten kaum 40 dieser Meteore an; eine besonders reiche Erscheinung der Bieliden war auch nicht zu erwarten.

Verhältnißmäßig lebhafte Thätigkeit, zumal im Vergleich mit den Vorjahren, entwickelte der Lyridenradiant am 21. April 1901; Denning zählte in drei Stunden 52 solche Meteore, die bekanntlich in derselben Bahn laufen, wie der große Komet 1861 I.

Von einer großen Anzahl Sternschnuppen und Meteoren hat Denning im Jahre 1900 die Flugbahnen bestimmt[1]). In folgender Tabelle bedeutet in der Helligkeitsreihe V die Venusgröße, J die Jupitergröße, + größer als; ferner ist A und E Anfangs- und Endhöhe, L die Bahnlänge, v die Geschwindigkeit in km und R der Ort des Radianten, dem das betreffende Meteor entstammt.

---

1) Observatory Bd. XXIII p. 313, 340.

Tag	Gr.	A	E	L	v	R
2. Jan. . . .	1.+	91	64	72	35	228° + 53°
25. „ . . .	1.	105	70	42	49	45 + 62
27. „ . . .	1.	91	72	45	22	98 — 10
28. März . . .	1.	89	64	26	25	179 + 47
30. April . . .	1.	112	102	85	56	210 — 31
3. Mai. . . .	2.	86	79	250	45	337 0
15. Juli . . .	V+	82	34	125	25	297 — 11
17. „ . . .	1.+	92	24	282	klein	249 — 20
18. „ . . .	J	83	80	72	18	214 — 10
19. „ . . .	J	130	87	69	56	17 + 50
23. „ . . .	1.	133	95	78	48	30 + 47
23. „ . . .	V	135	88	70	95	24 + 52
23. „ . . .	1.	107	106	80	groß	54 + 9
24. „ . . .	V+	109	44	166	30	280 — 15
24. „ . . .	1.	125	114	62	79	14 — 6
25. „ . . .	1.	120	77	73	56	8 + 39
28. „ . . .	1.	104	70	83	47	337 — 10
30. „ . . .	2.	90	64	83	57	338 — 10

Für verschiedene photographisch aufgenommene Meteore hat Elkin die Geschwindigkeiten berechnen können (Jahrb. XXXVI, 66) [1]. Die wahren Geschwindigkeiten v und die Höhen h, ferner die unter Berücksichtigung der Anziehung der Erde berechneten Geschwindigkeiten im Raum v_1 und die dem betreffenden Herkunftspunkte entsprechende Bahngeschwindigkeit in einer Parabel oder Ellipse v_2 sind hier zusammengestellt:

1899	v	h	v_1	v_2	Ursprung
31. Juli . . .	50·4 km	von 88 bis 75 km	34·4 km	41.8 km	Perseide
7. Aug. . .	12·2	„ 50 „ 45	32·0	41·8	„
8. „ . . .	50·3	„ 101 „ 94	32·4	41·8	„
24. Nov. . .	20·2	„ 93 „ 90	39·8	39·3	Bielide
12. Dec. . . .	36·5	„ 90 „ 86	34·0	42·4	Geminide

Die Fixsterne.

Schon wiederholt hat das Jahrbuch der Untersuchungen Prof. Kobold's über die Sternbewegungen gedacht, deren Ergebniß dahin zusammengefaßt werden kann, daß drei Richtungen zu unterscheiden sind, eine directe zum Orion gehende, eine retro-

1) Astrophys. Journal Bd. XII p. 4.

grade auf den Ophiuchus zielende und eine dritte, südliche Richtung. Für die beiden ersteren liegt die einfachste Erklärung in der Annahme, daß unsere Sonne und die Mehrzahl der helleren Sterne einem Schwarme zugehören, der sich in der Richtung auf den Punkt AR = 270°, Decl. = 0° bewegt mit ungleicher Geschwindigkeit der einzelnen Glieder, so daß die Mehrzahl der Sonne voreilt, ein Theil aber zurückbleibt. Die dritte z. B. beim Arktur beobachtete Bewegung müßte einem unseren eigenen Sternenschwarm nahezu senkrecht durchsetzenden zweiten Schwarme zugerechnet werden [1]). Zu ähnlich lautenden Sätzen ist Dupon chel in einer Betrachtung der Bewegungsrichtungen von über 3300 Sternen gelangt [2]). Er sagt zum Schlusse: „Die Sonderbewegungen einer gewissen Art Sterne, zu denen unsere Sonne gehört und die im allgemeinen rascher laufen als die Sonne, zeigen auf beiden Seiten der Sonnenbahn entgegengesetzte Richtungen. In Wirklichkeit haben die Glieder der beiderseitigen Sternenschaaren gleichartige und gleichgerichtete Bewegungen, diese erfolgen aber anscheinend um eine Axe oder ein Centrum der ganzen Gruppe, wobei die Geschwindigkeit mit dem Abstande von der Bewegungsmitte sich systematisch ändert."

Für die Frage, ob sich die Existenz solcher Sternschaaren noch auf andere Art feststellen lasse, dürfte eine umfangreiche Studie Stratonoff's über die Vertheilung der in der Bonner Durchmusterung (B. D.) enthaltenen Sterne von Wichtigkeit sein [3]). Derselbe hat nach den Helligkeitsgrößen dieser Sterne acht Klassen gebildet, die I. von 1. bis 6·0 Gr., die folgenden je eine halbe Größenklasse umfassend, also die VIII. von 9·0. bis 9·5. Gr. reichend. Die Karten, auf welchen die acht Klassen einzeln dargestellt sind, wobei die Unterschiede des Sternreichthums in verschiedenen Gegenden des Himmels durch wechselnde Stärke des Farbentons ausgedrückt werden, weisen außer der sternreichen Milchstraßenzone deutlich noch mehrere Verdichtungen auf. Diese besitzen aber nicht genau dieselbe Lage auf den verschiedenen Karten, mit anderen Worten, sie umfassen nicht genau dieselben Sterngrößen und befinden sich dementsprechend vermuthlich in verschiedenen Entfernungen von uns. Die meisten nörd-

1) Astron. Nachrichten Bd. 153 S. 273.
2) Comptes Rendus Bd. CXXX, p. 229.
3) Publ. d. Sternwarte Taschkent Bd. 1 mit Atlas.

lichen Sterne aus der B. D. sind in eine große „Sternenwolke" zusammengedrängt, die sich über die Sternbilder Schwan, Cepheus, Leier und Pfeil erstreckt. Besonders stark ist diese Anhäufung bei den Sternen von der 7. Gr. an ausgeprägt und bleibt bis zu den schwächsten B. D.-Sternen 9·5. Gr. bestehen. Eine zweite Verdichtung von geringerem Umfang ihrer scheinbaren Dimension am Himmel scheint auch geringere Tiefe zu besitzen. Sie beginnt bei den Sternen 6·5. Gr., setzt sich aber kaum noch bis zu den Sternen unter 8·5. Gr. fort. Ihr Centrum liegt in Auriga. Die dritte Wolke, welche die Gegend der Zwillinge, Procyon und Sirius zur Mitte hat und möglicher Weise sich noch weit in die Südhalbkugel hinein fortsetzt, umschließt vorwiegend Sterne von 7·5. bis 9·5 Gr., vermuthlich aber keine schwächeren mehr. Nehmen wir als Durchschnittswerth für die Parallaxe der Sterne 1. Größe 0·2" an, so erhielte man als Entfernung dieser Sterne eine Million Erdbahnhalbmesser. Bezeichnen wir diese Distanz als eine Sternweite, dann rechnen sich die Stratonoff'schen Klassen, die wir auch in den älteren Untersuchungen Seeligers über denselben Gegenstand finden, in folgender Weise in Entfernungen um:

Klasse	Größe	Sternweiten	Klasse	Größe	Sternweiten
I	1.—6·0.	1—10	V	7·6.—8·0.	20—25
II	6·0.—6·5.	10—13	VI	8·1.—8·5.	26—32
III	6·6.—7·0.	13—16	VII	8·6.—9·0.	32—40
IV	7·1.—7·5.	16—20	VIII	9·1.—9·5.	40—50

Die erste Verdichtung beginnt schon bei 7 Sternweiten, d. h. so nahe bei unserer Sonne, daß diese vielleicht noch dazu gehört und daß wir die uns benachbartesten Theile der Verdichtung als eine solche nicht mehr erkennen, weil wir uns mitten darin befinden. Weiterhin dürfte die Verdichtung bei dieser Vorstellung sich nach Süden fortsetzen und in ihren ferneren Theilen wieder den Eindruck einer Wolke hervorrufen. Diese Vermuthung wird durch eine spätere Untersuchung die sich auf die photographische Durchmusterung der Capsternwarte gründet, bestätigt. Nur scheint die südliche Fortsetzung der Wolke sich nicht über die Sterne 7. Gr. hinaus zu erstrecken. Das ganze Gebilde würde somit eher einen Sternenstrom, vielleicht einen Ausläufer der Milchstraße darstellen, als eine kugelförmige Sternanhäufung, die uns entweder gar nicht auffiele, wenn wir uns nahe ihres

Centrums befänden, oder die, von einer Seite und aus der geringen Distanz von nur wenigen Sternweiten gesehen, viel ausgebreiteter erscheinen müßte. Denn ihr Durchmesser wäre gleich ihrer Tiefe auf über 50 Sternweiten zu schätzen. Daß in einem solchen Sternenstrome gleichartige Bewegungen vorherrschen werden, ist leicht zu begreifen. Die zweite Wolke der Stratonoff'schen Karten würde von 10 bis 30, die dritte von 20 bis 50 Sternweiten sich erstrecken.

Die Sterngrößen sind nun bekanntlich ein sehr zweifelhaftes Maß für Sternentfernungen und können nur für Durchschnittsberechnungen verwendet werden. Bei der Aufgabe, die Bewegung unserer Sonne aus den scheinbaren Bewegungen der Sterne herauszulesen, ist man aber gezwungen, die ungefähren Entfernungen dieser Sterne zu berücksichtigen. Denn je weiter ein Stern von uns absteht, desto schwächer wird sich der Lauf unserer Sonne in der Aenderung seines Ortes abspiegeln, während nahe Sterne sich stark verschieben, nur weil unser Sonnensystem nicht stille steht. Auch wenn man, wie es neuerdings die meisten Forscher gethan haben, die Sternbewegungen als Maßstab für die Entfernungen wählt, bleibt man nicht frei von Willkür und hat systematische Fälschungen der Resultate zu befürchten (vgl. Jahrb. XXXVI, 69). Als ein wesentlicher Fortschritt in der Ergründung der Sonnenbewegung ist deshalb der von dem jetzigen Director der Licksternwarte Campbell gemachte Versuch zu begrüßen, aus den spectroskopisch bestimmten Bewegungen der helleren Sterne längs der Gesichtslinie den von der Ortsänderung der Sonne stammenden Antheil zu ermitteln[1]. Ob ein Stern nah ist oder ferne: für das Spectrum bleibt dies ohne Einfluß. Mögen nun auch die bisher spectroskopisch untersuchten Sterne 1. bis 4. Gr. uns durchschnittlich näher stehen als etwa Sterne 6. bis 9. Gr., von denen man die scheinbaren Eigenbewegungen kennt, so werden zweifellos auch unter jenen die verschiedensten Entfernungen vertreten sein. Selbst wenn in ungleich weit entlegenen Raumgebieten die Sterne gruppenweise gemeinsame Eigenbewegungen besitzen, so entsteht daraus kein Nachtheil für die spectroskopische Methode. Allen in der Richtung des Zielpunktes stehenden Sternen, den nahen wie den fernen, nähert sich

3) Astrophys. Journ. Bd. XIII p. 80.

die Sonne mit ihrer vollen Geschwindigkeit, von den in der Richtung des Herkunftspunktes stehenden entfernt sie sich und für seitlich stehende berechnet sich die Vermehrung oder Verminderung der Kilometerzahl ihrer Bewegung längs der Sehlinie ganz einfach aus ihrer scheinbaren Stellung zur Sonnenbahn.

Die spectroskopische Bestimmung der Sonnenbewegung ist schon früher, 1885 von Homann aus etwa 20 und 1892 von Kempf aus 50 in Potsdam beobachteten Sternen versucht worden. Das geringe Material gestattete aber noch nicht die Richtung, sondern nur unter einer Voraussetzung über den Apex der Sonnenbahn die Geschwindigkeit der Sonne (V) zu etwa 13 km zu ermitteln.

Auf der Licksternwarte hat nun Campbell seit 1896 am 36-Zöller 2000 Spectralaufnahmen erhalten, darunter 1500 von 325 Sternen zwischen dem Nordpol und 30° südl. Declination. Zieht man die spectroskopischen Doppelsterne und die Sterne mit sehr undeutlichen Spectrallinien ab, so verbleiben noch 280 Sterne (über fünfmal so viele als Kempf zur Verfügung standen), deren Geschwindigkeiten (v) längs der Gesichtslinie auf 1 km genau festgestellt sind. Nahe beisammen stehende Sterne wurden in Gruppen vereinigt und das Mittel ihrer Geschwindigkeiten gebildet. Es ist für die Leser vielleicht von Interesse, die Vertheilung dieser Bewegungen über den Himmel zu sehen. Zur Abkürzung wurden die Gruppen über 30° Decl. fortgelassen und die übrigen noch mehr zusammengezogen und nach der Rectascension geordnet; n bedeutet die Anzahl der Sterne einer Gruppe:

AR	v	n	AR	v	n	AR	v	n
0·6^h	— 14·4 km	7	8·9^h	+ 26·9 km	4	16·5^h	— 13·7 km	11
1·6	+ 8·1 „	8	9·5	+ 12·3 „	3	17·9	— 8·9 „	7
2·5	— 0·1 „	14	10·5	+ 9·7 „	7	18·5	— 17·3 „	15
3·6	— 2·0 „	6	11·5	+ 3·7 „	6	19·7	— 15·3 „	9
4·1	+ 35·2 „	6	12·7	— 9·4 „	6	20·3	— 8·7 „	3
5·4	— 5·5 „	9	13·1	— 8·2 „	2	21·2	— 17·0 „	9
6·6	+ 19·8 „	12	14·2	+ 1·1 „	9	22·5	— 5·7 „	12
7·7	+ 25·3 „	9	15·3	— 4·0 „	15	23·3	+ 2·3 „	8

Auf der ersten Hälfte der AR. überwiegt das positive Zeichen, die Entfernungen nehmen zu, die Sonne entfernt sich von dieser Seite des Himmels und nähert sich der anderen Seite, wo die Distanzen fast nur Abnahme aufweisen. Die strenge Rechnung

führte zu folgenden Zahlen für die Richtung und Größe der Sonnenbewegung:

$$AR = 277{\cdot}5^{0} \pm 4{\cdot}8^{0} \qquad \text{Decl.} = +20{\cdot}0^{0} \pm 5{\cdot}8^{0}$$
$$V = -19{\cdot}89 \pm 1{\cdot}52 \text{ km}$$

Wird nun bei jedem der 280 Sterne der Einfluß der Sonnenbewegung in Abrechnung gebracht, so bleibt die jedem Sterne eigenthümliche Sonderbewegung übrig. Diese ist 151 mal positiv, durchschnittlich + 17·01 km, und 129 mal negativ, — 17·10 km. Die in die Himmelsfläche fallende „scheinbare“ Bewegung, die senkrecht zu der in der Sehrichtung liegenden Componente steht, muß theoretisch 1·57 mal so groß sein, also im Mittel 26·8 km betragen, woraus weiter die durchschnittliche Gesammtgeschwindigkeit eines Sterns gleich 31·7 km folgt, also erheblich größer als die Geschwindigkeit der Sonne.

Die Sterne verschiedener Spectralklassen scheinen im wesentlichen gleich rasch zu laufen. Dagegen sind die Geschwindigkeiten längs der Sehrichtung für Sterne verschiedener Helligkeit verschieden, nämlich

47	Sterne	1·0. bis 3·0.	Gr.	v = 13·05 km.
112	„	3·1. „ 4·0.	„	= 16·15 „
121	„	unter 4·0.	„	= 19·44 „

„Die Zunahme der Zahlen für v ist so deutlich und die Differenzen sind so groß, daß wir wohl zu dem Schlusse berechtigt sind, daß die schwächeren Sterne des Systems schneller sich bewegen als die helleren. Diese unabhängig von jeder Annahme über die relativen Entfernungen der Sterne verschiedener Größe ermittelte Thatsache ist von großer Bedeutung für die Frage des Baues unseres Sternsystems und für die Methoden dieses Problem zu lösen. Wenn die schwächeren Sterne verhältnißmäßig größere Geschwindigkeiten besitzen, als ehedem angenommen worden ist, dann müssen sie weiter entfernt sein, als ihre scheinbaren Eigenbewegungen schließen lassen.“ Von D. O. Mills in New York, dem Spender des ausgezeichneten Spectralapparates der Lickſternwarte, sind nun noch weitere 100 000 Mk. geschenkt worden, um die Spectralbeobachtungen auf einer Station der Südhalbkugel fortzusetzen. Wenn einmal die Bewegungen einer größeren Anzahl südlicher Sterne mit gleicher Genauigkeit ermittelt sein werden, dann wird sich auch die Sonnenbewegung nach Größe

und Richtung noch viel sicherer als jetzt ergeben, wo nur zwei Drittel des Sternhimmels zu diesem Zwecke verwendbar waren.

Doppelsterne. — Auf der Licksternwarte haben Aitken und Hussey die Nachforschungen nach Doppelsternen eifrig fortgesetzt. Sind es auch meist schwache Sternpaare, so zeichnen sich diese doch in der Mehrheit durch die geringe Distanz der Componenten aus, wie folgende Tabelle über die bisherigen Entdeckungen zeigt:

Distanz	Aitken	Hussey
0″ bis 0·25″	5	23
0·26 „ 0·50	9	53
0·51 „ 1·00	33	83
1·01 „ 2·00	32	105
2·01 „ 5·00	43	136

Unter den Paaren findet sich eines aus zwei Sternen 5·5. und 6·8. Gr. in 0·37″ Abstand, mehrere aus Sternen 7. Gr. in 0·14″ bis 0·23″ Distanz. Ein Aitken'scher Doppelstern 7·6. und 8·3. Gr. mit 4·1″ Abstand war sonderbarer Weise selbst den beiden Struve entgangen, war also wohl zur Zeit der Struve'schen Nachforschungen viel enger als gegenwärtig.

Von τ Tauri wurde von Hough die Duplicität gelegentlich einer Bedeckung des Sterns durch den Mond am 21. Oct. 1899 erkannt [1]). Als nämlich der Stern am Mondrande austrat, blieb er eine Secunde lang 9. Gr. und nahm dann erst plötzlich seine volle Helligkeit 4·4. Gr. an. Es muß also ein Begleiter 9. Gr. im Abstand von höchstens 0·4″ vorhanden sein.

Die Bewegung des Procyonbegleiters ist sehr schön an Barnard's Messungen zu sehen [2]), die für die Zeiten 1898·21, 1899·07, 1900·05 gelten. Die Distanzen waren 4·83″, 4·91″ und 5·09″, die Positionswinkel 326·0°, 330·6° und 336·0°; Messungen von See weichen etwas stark ab, offenbar eine Folge anderer Meßmethode.

Nachdem sich die von See vor einigen Jahren berechnete 5·5jährige Umlaufszeit des Doppelsterns β 883 nicht bestätigt hat (T. Lewis in Greenwich findet aus Beobachtungen von 1879 bis 1901 $U = 15·8$ Jahre, $e = 0·359$, $a = 0·24″$), galten als kürzeste Perioden wieder jene von $\varkappa$ Pegasi und

1) Astronom. Journal Bd. XX p. 147.
2) Ebendas. Bd. XXI p. 16.

δ Equulei (11·4 Jahre). Das letztere Paar ist schon seit 1852 bekannt, aber erst 1880 beginnen die regelmäßigen Messungen. Die von Wrublewsky, See und Burnham berechneten Bahnen zeigen für 1900 eine Distanz von 0·25″ an. Es war jedoch Aitken nicht möglich das Sternpaar getrennt zu sehen, er konnte nur eine längliche Form der Sternfigur erkennen und schätzte die Distanz auf weniger als 0·1″. Aus diesen Beobachtungen zieht Hussey die Folgerung [1]), daß die bisher angenommene Periode halbirt werden muß.

Zu einem unerwarteten Ergebniß ist T. Lewis hinsichtlich des Doppelsterns ζ Herculis gelangt [2]). Nicht weniger als dreizehn Bahnbestimmungen liegen bis jetzt vor, allein selbst die neuesten von See 1895 und Doolittle 1899 weichen schon wieder stark gegen die letztjährigen Messungen ab. Indem Lewis die Beobachtungen während jedes der drei bisherigen Umläufe gesondert behandelt, bekommt er folgende drei Elementensysteme:

T	U	a	e
1829·50	31·46 Jahre	1·19″	0·455″
1864·03	32·40 „	1·25	0·504
1898·09	33·90 „	1·40	0·560

Wenn sich diese Zunahme der Periode, mittleren Entfernung und Excentricität bestätigte, müßte man das Vorhandensein eines dritten Körpers im System ζ Herculis annehmen. Lewis vermuthet einen ganz nahen Begleiter beim Hauptstern. Andererseits erinnert jene Bahnveränderung an theoretische Untersuchungen von Burrau über merkwürdige Störungsprobleme. Auch ein außerhalb befindlicher, unsichtbarer Begleiter könnte die Bahn des sichtbaren in einer der obigen ähnlichen Weise verändern und noch mehr wäre das möglich, wenn die Bahnen der zwei Begleiter sich kreuzten. Hierfür bieten in unserem Sonnensystem die periodischen Kometen die schönsten Analogien.

Von sonstigen Doppelstern-Berechnungen mögen hier noch folgende angeführt werden:

Stern	U	e	a	Berechner
τ Cygni	45·1 Jahre	0·20	0·97″	Aitken
99 Herculis	63·0 „	0·76	1·00	„
Σ 367	224 „	0·57	0·64	Glasenapp

1) Publ. Astr. Soc. of the Pacific Bd. XII p. 215.
2) Monthly Notices Bd. LXI p. 74.

Für den Stern 82 Ceti findet See eine Umlaufszeit von 14 Jahren, für 95 Ceti eine von 150 Jahren wahrscheinlich.

Eine interessante Beobachtung hat Hussey an dem Sternpaar $O\Sigma$ 341 gemacht. Die Distanz war immer kleiner geworden bis 1898, wo eine Componente von der anderen bedeckt worden sein muß, da das Sternbildchen im 36-Zöller vollkommen rund erschien. Gegen Schluß jenes Jahres war der Begleiter schon wieder zu erkennen und die Distanz wuchs merklich auf 0·2″ an.

Die Anzahl der bekannten spectroskopischen Sternpaare und vielfachen Sterne mehrt sich in ungeahnter Weise. Campbell sagt, daß unter den 285 Sternen, von denen am Lickrefractor zwei oder mehr Bestimmungen der Bewegungen in der Sehrichtung gelungen sind, bis December 1900 schon 31 spectroskopische Doppelsterne aufgefunden wurden außer 3 bereits früher von anderer Seite nachgewiesenen Paaren. Es kommt also auf je neun untersuchte Sterne ein doppelter. Zwei Beobachtungen genügen aber nicht immer, die Veränderlichkeit der Eigenbewegungen erkennen zu lassen. Bei kurzer Umlaufsperiode kehrt dieselbe Geschwindigkeit sehr rasch wieder, bei langer Periode bemerkt man erst nach längerer Zeit eine Zu- oder Abnahme der Geschwindigkeit. So mögen sich bald noch manche der helleren Sterne als zusammengesetzt aus zwei einander sehr nahe stehenden Körpern entpuppen.

Eines der merkwürdigsten Systeme dieser Art ist Capella (Jahrb. XXXVI, 81). Nach Mittheilungen von Christie[1]) haben mehrere Beobachter am Greenwicher 28zöll. Refractor den Begleiter direct gesehen, indem sie deutlich die Capella länglich gestaltet fanden; der größere Durchmesser dieses Ovals habe sich gedreht, entsprechend der spectroskopisch ermittelten 104tägigen Periode. Die Distanz der Componenten, die halbe Bahnaxe sei nur 0·1″ groß. Man darf wohl einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Wahrnehmungen hegen, wenn man erfährt, daß weder Hussey noch Aitken und Perrine um dieselben Zeiten am 36-Zöller der Licksternwarte bei Vergrößerungen von 1000- bis 2700fach im Stande waren, eine Abweichung des Capellascheibchens von der Kreisform zu erkennen. Auch am 40zöll. Yerkes-

1 Monthly Notices Bd. LX, p. 595, LXI, p. 70.

refractor scheint die Auflösung des Capellasystems nicht gelungen zu sein. Da die Greenwicher Astronomen den Stern nur in einiger Entfernung vom Meridian beobachten konnten, also in geringerer Höhe, wo jedes Sternscheibchen infolge der Farbenzerstreuung durch die Atmosphäre in ein kurzes Spectrum verwandelt wird, so sind sie wahrscheinlich einer Täuschung zum Opfer gefallen.

Der Hauptstern von $\varkappa$ Pegasi, dessen Begleiter in 11·4 Jahren einen Umlauf vollendet, ist, wie Campbell kürzlich gefunden hat, selbst ein enger Doppelstern von etwa 6 tägiger Periode. Die Bewegungen längs der Sehrichtung schwanken zwischen — 45 km und + 35 km. Ebenso ist bei β Herculis die Geschwindigkeit um etwa 10 km veränderlich. Elf Aufnahmen, die Newall im Herbst 1900 von α Persei erlangt hat, liefern für die radiale Bewegung Werthe zwischen — 2·2 und + 7·5 km; eine Periode ließ sich noch nicht feststellen. Potsdamer Aufnahmen vom Dec. 1900 und Jan. 1901 geben jedoch eine gleichförmige Bewegung innerhalb von 2 km. Die Geschwindigkeit von ε Leonis fand W. S. Adams auf Grund von Aufuahmen am Yerkesrefractor in einer 4¼ tägigen Periode zwischen + 10·4 und — 12·9 km veränderlich. Wright hat auf der Licksternwarte bei diesem Stern nur wenig verschiedene Werthe für die Geschwindigkeit (zwischen + 4·2 und + 6·9 km) erhalten. Eine Aufklärung dieses Widerspruchs dürfte vielleicht im Nachweise einer raschen Drehung der Bahn dieses Systems zu erhoffen sein. Denn die Spectralaufnahmen, die Adams von anderen Sternen ausgeführt hat, zeichnen sich durch hohe Genauigkeit aus. So bestimmte er die Geschwindigkeit von γ Andromedae viermal mit den Resultaten: — 13·8, — 15·1, — 14·6 und — 16·9 km, die von ε Aurigae dreimal: — 0·2, + 0·1 und + 0·3 km.

Außer bei $\varkappa$ Pegasi haben Campbell und Wright noch bei acht anderen Sternen im vorigen Jahre veränderliche Eigenbewegungen entdeckt[1]), nämlich:

Stern	V
12 Persei	0 km bis — 54 km
93 Leonis........	— 16 „ „ + 22 „
β Scuti	— 32 „ „ — 11 „
2 „	— 38 „ „ — 49 „

1) Astrophys. Journ. Bd. XII p. 254.

Stern	v
ζ Urs. maj. A	— 8·4 km bis — 21·9 km
Arktur	+ 3 „ „ + 79 „
113 Herculis	— 16 „ „ — 35 „
η Andromedae	— 26 „ „ + 2 „

Sehr starke Bewegungen längs der Sehrichtung besitzen nach Campbell und Wright [1]) folgende Sterne:

ε Andromedae	— 83·7 km
μ Cassiopeiae	— 97·4 „
ϑ Canis maj.	+ 96·0 „
δ Leporis	+ 95 „
1 Pegasi	— 75·9 „
μ Sagittarii	— 75 „

Der Stern μ Cassiop. steht auch bezüglich seiner scheinbaren Eigenbewegung 3·75″ an vorderster Stelle; nur zwölf raschere Sterne sind bis jetzt bekannt. Nach Struve ist die Parallaxe etwa 0·3″, Pritchard fand sie photographisch nur gleich 0·04″, während Jacoby aus Rutherfurd'schen Aufnahmen eine Parallaxe von 0·275″ abgeleitet hat. Nimmt man letztere Zahl als richtig an, so würde der scheinbaren Eigenbewegung eine Geschwindigkeit von 66 km entsprechen, die sich mit der radialen zu einer Totalgeschwindigkeit von 118 km zusammensetzen würde.

Der neue photographische Refractor des Potsdamer Observatoriums hat sich bereits sehr gut bewährt. Die Aufnahmen lassen, wenn einige Fehlerquellen berücksichtigt werden, die namentlich die Ausmessungen der Linienpositionen beeinflussen, eine außerordentlich hohe Genauigkeit erwarten. J. Hartmann berechnet [2]) den wahrscheinlichen Fehler der Geschwindigkeitsbestimmung aus einer Linie eines Sternspectrums zu 1·0 km. In einem Beispiele, in dem 43 Linien gemessen sind, stellt sich der wahrscheinliche Fehler des Mittels auf nur ± 0·156, wobei mit der betreffenden Platte „noch keineswegs die Grenze der Leistungsfähigkeit dieser Aufnahmen erreicht ist. Bei sorgfältiger Messung einer guten Platte läßt sich der Endwerth mit einem w. F. von etwa ± 0·1 km bestimmen. Um diese Zahl mit der Genauigkeit anderer astronomischen Messungen in Vergleich zu setzen, will ich nur beiläufig erwähnen, das hiernach z. B. eine

1) Astrophys. Journal Bd. XIII p. 98.
2) Astron. Nachrichten Bd. 155 S. 117.

Bestimmung der Sonnenparallaxe auf spectroskopischem Wege Aussicht auf guten Erfolg haben würde. In Folge der Erdbewegung ändert sich im Laufe eines Jahres die scheinbare Geschwindigkeit von Sternen in der Ekliptik um rund 60 km. Gelingt es daher spectroskopisch den Betrag dieser Aenderung auf 0·1 km d. h. auf 1/600 seines Werthes genau zu bestimmen, so würde dadurch die Sonnenparallaxe auf etwa 0·015″ genau bestimmt sein", also ebenfalls wesentlich genauer als durch die Heliometerbeobachtungen beim letzten Venusdurchgang (s. Planet Eros, S. 48).

Hartmann ist es auch gelungen, die kleinen periodischen Schwankungen in der Bewegung des Polarsterns zu bestätigen, die vor zwei Jahren von Campbell entdeckt worden waren.

Bekanntlich hat E. C. Pickering im Jahre 1890 aus der gewöhnlich alle 52 Tage eingetretenen Linienverdoppelung des Hauptsterns im Sternpaare Mizar (ζ Urs. maj.) gefolgert, daß dieser Stern ein enger Doppelstern von 104 Tagen Umlaufszeit ist. Neue Untersuchungen von Vogel in Potsdam[1]), die sich auf ausgezeichnete Spectralaufnahmen stützen, welche vom 24. März bis 1. Mai 1901 von Eberhard und Ludendorff am 33 cm-Refractor gewonnen sind, führen zu einer Periode von nur 20·6 Tagen. Die Bahnexcentricität ist 0·502, die mittlere Entfernung $a. \sin i = 35$ Mill. km, die Geschwindigkeiten der beiden Componenten sind im Maximum 128 und 156 km. Das ganze System nähert sich uns um 16 km in der Secunde. Diese Daten stellen die beobachteten Bewegungen längs der Gesichtslinie sehr gut dar. Die Masse des Systems ist mindestens viermal so groß als die Sonnenmasse ($m + m_1 = 4 S. \times \operatorname{cosec}^3 i$); für $i - 60^0, 45^0, 30^0$ wäre $a = 40$ bezw. 50 und 70 Mill. km und $m + m_1 = 6$ bezw. 11 und 32 Sonnenmassen.

W. W. Campbell vermochte vor kurzem die radiale Bewegung des Sternes Nr. 1830 in Groombridge's Katalog zu bestimmen, obwohl dieser Stern nur 6·5. Gr. (photographisch sogar nur 7·5. Gr.) ist. Er fand sie gleich — 95 km. Groombr. 1830 hat bis vor zwei Jahren an der Spitze der Sterne mit großen scheinbaren Eigenbewegungen gestanden; mit 7·05″ jährl. Bewegung ist er auch jetzt noch der raschest laufende Stern des

---

1) Sitzungsberichte Akad. Berlin 1901 S. 534.

nördlichen Himmels. Da seine Parallaxe höchstens 0·14″ betragen dürfte, so legt er senkrecht zur Gesichtslinie in der Secunde mindestens 240 km zurück. Seine Gesammtgeschwindigkeit wäre also nicht kleiner als 260 km, vielleicht aber (bei kleinerer Parallaxe) viel größer.

Im vorigen Jahre wurde berichtet, daß in den Spectren einiger südlichen Sterne wie β Crucis drei auffällige Linien vorkommen, deren Ursprung nicht aufgeklärt war. Lockyer, der die Linien bei anderen Sternen schon bemerkt hatte, nahm kurzweg die Existenz eines unbekannten Gases auf jenen Sternen an. Daß der Stoff, von dem die Linien stammen, auf der Erde vorkommt, entdeckte auf der Sternwarte Capstadt J. Lunt, als er durch eine Argonröhre sehr hoch gespannte Funken schlagen ließ [1]. Er fand ferner die nämlichen Linien in einer Heliumröhre, in einer anderen Argonröhre blieben sie jedoch auch bei intensivster Funkenentladung aus. Schließlich zeigte es sich, daß sie aus der leichteren Glassorte stammten, mit denen die Elektroden bei einigen Röhren eingeschmolzen waren und daß sie dem auf der Erde überall verbreiteten Silicium angehörten. Zwei nach Untersuchungen von Eder und Valenta im ultravioletten Spectralgebiete stehende Siliciumlinien (412·65 und 413·15) hatte Lockyer beim Sirius, Deneb und Rigel bereits früher richtig identificirt, wie sich nun nach Auffindung der drei Linien im Blau (455·279, 456·709 und 457·468) sowie noch anderer ultravioletter Linien 379·11, 379·59, 380·7, 385·57, 386·25 und 390·54) mit Gewißheit ergeben hat. Es ist immerhin von großer Wichtigkeit, daß nun auf Fixsternen die Existenz eines weiteren Metalloides außer Sauerstoff, Stickstoff und den Cleveitgasen nachgewiesen worden ist.

Auf einen glücklichen Gedanken ist der Pulkowaer Astrophysiker A. Belopolsky gekommen, wie man nämlich schwache Linien in Sternspectren kräftiger hervortreten lassen könne [2]. Er nimmt von dem Originalnegativ zwei Copien auf feinkörnigen Platten, kittet diese mittels Canadabalsam zusammen, so daß die Schichtseiten sich berühren und die Linien gleicher Wellenlängen im Sternspectrum sich decken, und macht dann von diesem Platten-

1) Astrophys. Journal Bd. XI p. 262.
2) Bulletin Acad. St. Pétersbourg Bd. XII p. 205.

paar in einer gewöhnlichen Camera eine Aufnahme in natürlicher Größe. Der Contrast der Linien gegen den benachbarten Spectralgrund ist nun verdoppelt. Er kann mit dieser neuen Aufnahme aber wieder so verfahren wie mit dem Original und ein Spectralbild mit vervierfachtem Contraste erhalten. Um die Methode zu prüfen, hat Belopolsky sie auf Spectralaufnahmen von β Aurigae und ζ Ursae majoris, zwei spectroskopische Doppelsterne, sowie auf P Cygni angewendet. Bei β Aurigae wurden Linienpaare im Spectrum hervorgerufen, die auf dem Original überhaupt nicht zu ahnen waren. Auf der verstärkten Abbildung des Spectrums von P Cygni, das bekanntlich dem „typischen Spectrum der neuen Sterne" gleicht, konnte Belopolsky die Wellenlängen von 76 Linien bestimmen, auf dem Originalnegativ nur die von 22 Linien. Die erhaltenen Zahlen sind in beiden Reihen so nahe übereinstimmend, daß man die Befürchtung der Erzeugung von Fehlern bei Anwendung des geschilderten Verfahrens als unbegründet betrachten darf.

Veränderliche Sterne. — Im Jahre 1900 wurden 26 neue Veränderliche bekannt; davon sind 9 von Th. D. Anderson in Edinburg, 5 von A. S. Williams in Brighton, 4 von Frau Ceraski in Moskau, 3 von Innes und je 1 von Schwaßmann, Mrs. Fleming (die Nova im Adler), Hisgen, Köhl und Flint entdeckt. Zu Anfang 1901 meldeten Williams und Anderson je zwei neue Veränderliche, während E. C. Pickering ein Verzeichniß von nicht weniger als 64 solchen Sternen veröffentlichte [1]), die alle auf photographischen Aufnahmen gefunden worden sind. Davon weisen 42 starke Lichtschwankungen auf, während bei den übrigen die Helligkeit nur um eine halbe bis eine ganze Größenklasse variirt. Abgesehen von den zwei Algolveränderlichen und dem Veränderlichen von 15 tägiger Periode, über die schon im Vorjahre berichtet wurde, sind die folgenden Sterne als besonders bemerkenswerth hervorzuheben. Bei dem Stern B. D. — 21° 1019 im Rumpf des Schiffes Argo constatirte Innes aus Beobachtungen von Febr. bis Mai sowie im Nov. und Dec. 1899 eine Periode von 13·9 Stunden. Noch kürzer ist die Periode eines gleichfalls von Innes entdeckten Veränderlichen (Sternbild Altar); sie beträgt

1) Harvard Observatory Circular 54.

nur $7^h\ 28^m\ 34^s$, wobei der Lichtwechsel (8·9. bis 9·75. Gr.) in gleicher Weise wie bei den langperiodischen Veränderlichen (Miratypus) sich abspielt.

Einen eigenartigen Charakter besitzt der Lichtwechsel des Sternes SS Cygni, über den kürzlich J. A. Parkhurst und Z. Daniel die Ergebnisse mehrjähriger Beobachtungen veröffentlicht haben [1]). Der Stern verharrt durch drei Viertel der Zeit in einem ungestörten Minimum 11·3. Gr., und steigt dann rasch zum Maximum 8·5. Gr. an. Die Zunahme von der 11. zur 9. Gr. beansprucht nur 19 Stunden. Der Moment, in welchem die 9·3. Gr. passirt wird, läßt sich demgemäß jedesmal recht sicher, auf ein Zehntel des Tages genau, feststellen. Die Dauer der Maxima war abwechselnd kurz und lang; es verstrichen nämlich entweder 12 oder 19 Tage, bis der Stern wieder zu seiner normalen Helligkeit (11·3. Gr.) herabgesunken war. Bei den „kurzen" Maximis blieb der Stern etwa durch 4·5 Tage, bei den „langen" durch fast 12 Tage heller als 9. Gr., während die Abnahme von 9. bis 11. Gr. in beiden Fällen 6 Tage erforderte. Das auf ein kurzes Maximum folgende Minimum währte durchschnittlich 40 Tage, das an ein langes Maximum sich anschließende Minimum 44 Tage. Diese Regel galt seit April 1897, der Epoche eines kurzen Maximums, dem durch ein nur 22 Tage dauerndes Minimum getrennt ein gleichfalls kurzes Maximum vorangegangen war. Hierauf folgten sich die kurzen Maxima in fast constanten Zwischenzeiten von 114·1, die langen in 114·4 Tagen bis zu dem kurzen Maximum vom 26. Oct. 1899. Nachdem der Stern am 6. Nov. im Minimum angelangt war, begann schon am 21. Nov., also nach nur 15 Tagen, sein Licht zu wachsen, aber nun nicht rasch wie sonst, sondern ganz allmählich und gleichmäßig, so daß erst nach 10 Tagen die 9. Gr. erreicht war. Von dieser sank die Helligkeit sofort wieder herab und am 9. Dec. hatte dieses anomale Aufleuchten sein Ende gefunden, der Stern war in seinem Minimum (11. Gr.) angekommen. Nach einer Ruhe von drei Wochen folgte ein neues Aufleuchten zu einem langen Maximum Anfangs Januar 1900. Das nächste Maximum im März war abermals ein langes von normalem Verlaufe und hiermit scheint

1) Astrophys. Journal Bd. XII p. 259.

die frühere Regel wieder zu Geltung gelangt zu sein, indem nun wieder das abwechselnde Eintreten kurzer und langer Maxima begann.

Für die Erklärung des Verhaltens vieler Veränderlicher dürfte die Annahme von Gezeiten in den Atmosphären dieser Sterne von großer Bedeutung sein. Ein Aufleuchten fände statt, wenn auf der uns zugewandten Seite des Sterns Atmosphärenebbe eingetreten ist, während zur Fluthzeit die vermehrte Absorption das Sternlicht schwächt. Die Gezeitenperiode, der Umlauf von Ebbe und Fluth um den Stern hängt von dessen Größe und von der Dichte (und Tiefe) der Atmosphäre ab. Das Entstehen der Gezeiten muß natürlich eine bestimmte Ursache haben. So kann ein Gasausbruch aus dem Sterninnern oder der Herabsturz eines von außen gekommenen Körpers (Meteoriten) atmosphärische Wellen erzeugen. Hat der Stern einen ihn umkreisenden Begleiter, so wird dieser Gezeiten hervorrufen. Ist die Bahn des Begleiters eine stark excentrische Ellipse, was wir von den Doppelsternen her als Regel kennen, so wird mit der Entfernungsänderung auch die Atmosphärenstörung varriiren. Namentlich werden um die Zeit der größten Annäherung des Begleiters die Gezeiten eine wesentliche Verstärkung erfahren, auch kann zu dem vorhandenen Wellensystem ein neues hinzutreten. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre der Lichtwechsel bei SS Cygni so zu verstehen, daß ein Gezeitensystem, in dem die gegenüberliegenden Fluthberge ungleich sind, den Stern umläuft, und daß der Begleiter von Zeit zu Zeit beim Durchgang durch das Periastrum die Regelmäßigkeit der Periode stört.

Aehnlich wie bei SS Cygni ist der Lichtwechsel der zahlreichen Veränderlichen, die in neuerer Zeit in Sternhaufen entdeckt worden sind (Jahrb. XXXVI, 88). Um die Art und die Dauer des sehr rasch erfolgenden Aufleuchtens näher zu ermitteln, hat Keeler mit dem Croßley-Reflector der Licksternwarte am 20. und 21. Mai 1900 vom Sternhaufen Messier Nr. 3 (Jagdhunde), in dem unter 900 Sternen über 130 Veränderliche stehen, 24 Aufnahmen von je zehn Minuten Dauer gemacht [1]. Diese Aufnahmen benützte Bailey zur Untersuchung des Lichtwechsels dreier Variabler. Die Zunahme dauerte 60, 70 und

1) Harvard Observatory Circular 52.

80 Min. oder 8 bis 11 Proc. der ganzen Perioden, die $12^h 0^m 15^s$, $12^h 12^m 25^s$ und $12^h 24^m 31^s$ betragen. Der erste dieser Sterne wächst in kaum 30 Min. um eine volle Größenklasse. Dies ist die rascheste Lichtzunahme bei den bis jetzt bekannten Veränderlichen.

Der eifrige Beobachter und Entdecker zahlreicher neuer südlicher Veränderlicher, A. W. Roberts in Lovedale, Capland, hat jetzt einen Katalog herausgegeben [1]), in dem die Positionen und die Elemente des Lichtwechsels von 93 derartigen Sternen der Südhalbkugel zusammengestellt sind. Die Form ist dieselbe wie die des Chandler'schen Kataloges der nördlichen Veränderlichen (Jahrb. XXX, 80, XXXIII, 91), von dem man eine Neuausgabe bestimmt erwartet hatte, die aber leider unterbleibt, weil zur Verarbeitung des massenhaft angewachsenen Beobachtungsstoffes die Zeit fehlt: diese Ankündigung Chandlers ist recht bezeichnend für den Stand der Forschung auf dem Gebiete der lichtändernden Sterne beim Beginn des XX. Jahrhunderts! Die Zunahme der Anzahl bekannter Variabler in den südlichen Constellationen wird durch folgende Angaben von Roberts veranschaulicht:

Typus des Lichtwechsels	Anzahl 1891	Anzahl 1900
Algolveränderliche	0	6
Kurzperiodische Veränderliche . .	4	23
Langperiodische „	10	74
Unregelmäßige „	1	4
zusammen	15	107

Die Veränderlichen vom Algoltypus mit ihren Perioden und Größen im Maximum und Minimum, das bei zweien abwechselnd ein helleres und schwächeres ist, sind:

	Stern	Periode	Max.	Min.
1.	X Carinae	0 Tag 12^h 59^m $29{\cdot}9^s$	7·9. Gr.	8·7. Gr.
2.	V Puppis	1 „ 10 54 26·7	4·1. „	4·65. u. 4·85. Gr.
3.	RS Sagittarii	2 „ 9 58 36·7	6·6. „	6·9. u. 7·6. Gr.
4.	R Arae	4 „ 10 12 7·9	6·8. „	7·9. Gr.
5.	S Velorum	5 „ 22 24 21·1	7·8. „	9·3. „
6.	RR Puppis	6 „ 10 19 25·0	10·0. „	10·0. „

1) Astronomical Journal Bd. XXI p. 81.

1. Die Minima sind vielleicht um 0·08. Gr. verschieden; Zu- und Abnahme dauern gleich lang, $3^h\,20^m$. 2. Das Nebenminimum folgt $17^h\,55^m$ auf das Hauptminimum. V Puppis hat sich spectroskopisch (aus Linienverdoppelungen) als enges Sternpaar erwiesen. 3. Die Periode setzt sich aus zwei Theilen mit $29^h\,13^m$ und $28^h\,45^m$ Dauer zusammen. Der die Verfinsterung verursachende Begleiter von R Arae muß fast ganz dunkel sein. 5. und 6. Um einen großen, jedoch lichtschwachen Hauptstern läuft ein kleiner, heller Stern.

Als Algolsterne könnten sich noch herausstellen S Normae, Periode 9·75 oder 19·5 Tage, schwankend zwischen 7·4. und 7·55. Gr., R Apodis, 5·5. bis 6·2. Gr., Periode unbekannt und RR Centauri, Periode nur $7^h\,16^m\,5{\cdot}5^s$, Helligkeit 7·4. bis 7·85. Gr. Der letztere Stern besitzt unter den südlichen Veränderlichen die kürzeste Periode; ihm zunächst kommt in dieser Beziehung S Arae mit $10^h\,50^m\,47{\cdot}4^s$, wovon nur 70 Min. auf die Zunahme entfallen, während das Minimum 3^h dauert. Die längste Periode wurde bis jetzt bei R Centauri gefunden; sie währt 569 Tage, die Helligkeit schwankt zwischen 6. und 12. Gr.

Der schon oben erwähnte neue Stern im Sternbild des Adlers wurde bei der Untersuchung von Harvardphotographien durch Frau Fleming entdeckt[1]). Sein Ort (AR = $19^h\,15^m\,16^s$, Decl. = — 0° 19·2′ für 1900·0) ist auf den zahlreichen Aufnahmen der Gegend aus der Zeit vom Aug. 1886 bis 1. Nov. 1898 gänzlich leer, obwohl theilweise Sterne 13. Gr. zu erkennen sind. Zum ersten Male findet sich die Nova auf einer Aufnahme vom 21. April 1899 als Stern 7. Gr.; weitere 17 Aufnahmen, die bis 27. Oct. 1899 reichen, bekunden eine allmähliche Lichtverminderung bis zur 10. Gr. Am 9. Juli 1900 war der Stern nach directer und photographischer Beobachtung nur noch 11·5. bis 12. Größe. Das Spectrum glich im Juli 1899 dem der anderen neuen Sterne z. B. Nova Aurigae, aber schon im Oct. 1899 hatte es sich in das eines Gasnebels verwandelt. Campbell beobachtete es am 27. Aug. 1900 mit dem 36-Zöller und bemerkte ein äußerst schwaches continuirliches Licht im Grün sowie drei helle Streifen, deren Lagen und relativen Intensitäten nahe jenen der Hauptnebellinien entsprachen. —

1) Astronom. Nachrichten Bd. 153 S. 91.

Am 3. und 4. Aug. 1899 war die Nova Aquilae zufällig auch in Moskau photographirt worden.

Deichmüller in Bonn hebt den Umstand hervor, daß die Nova Aquilae wie die meisten neuen Sterne in einer besonders sternreichen Gegend der Milchstraße steht. Auch die etwas weit abseits der Mittellinie der Milchstraße erschienenen neuen Sterne von 1885 (im Andromedanebel), 1848 (Ophiuchus) und 1860 (Scorpion-Sternhaufen) befanden sich in sternreicher Umgebung, nur die Nova Coronae von 1866 entbehrte einer solchen.

Im ganzen sind aus dem neunzehnten Jahrhundert zwölf neue Sterne bekannt, von denen genau die Hälfte auf Photographien der Harvardsternwarte durch Frau Fleming aufgefunden worden sind. Folgende Tabelle giebt die Oerter und Entdeckungsdaten dieser sowie der wenigen anderen neuen Sterne aus den vorangegangenen Jahrhunderten:

Sternbild	AR 1900		Decl. 1900		Gr.	Jahr	Entdecker
Cassiopeia	0^h	$19{\cdot}2^m$	$+63^0$	36'	—3.	1572	Tycho Brahe
Schwan	20	14·1	+37	43	3.	1600	Janson
Ophiuchus	17	24·6	—21	24	—2.	1604	Kepler
Fuchs	19	43·5	+27	4	3.	1670	Anthelm
Ophiuchus	16	53·9	—12	44	5.	1848	Hind
Scorpion	16	11·1	—22	44	7.	1860	Auwers
Krone	15	55·3	+26	12	2.	1866	Birmingham
Schwan	21	37·8	+42	23	3.	1876	J. Schmidt
Andromeda	0	37·2	+40	43	7.	1885	Hartwig
Perseus	1	55·1	+56	15	9.	1887	Fleming
Fuhrmann	5	25·6	+30	22	4.	1891	Anderson
Lineal	15	22·2	—50	14	7.	1893	Fleming
Schiffskiel	11	3·9	—61	24	8.	1895	"
Centaur	12	34·3	—31	8	7.	1895	"
Schütze	18	56·2	—13	18	4.	1898	"
Adler	19	15·3	— 0	19	7.	1899	"

Vielleicht gehört hierher auch ein Stern 4. bis 5. Gr. bei α Bootis (AR = $14^h 2^m$, Decl. = $+21^0{\cdot}3$) den F. Schwab (Ilmenau) im Jahre 1878 mehrere Monate als Vergleichstern benützt hat, der aber im folgenden Jahre verschwunden war. Daß ein Stern dieser Größe monatelang unbemerkt bleiben kann, ist durch die Nova Aurigae bewiesen, die am 10. Dec. 1891 aufleuchtete, aber erst Anfangs Febr. 1892 entdeckt worden ist.

Die Nova Cassiopeiae und Nova Ophiuchi von 1572 und

1604 waren um mehrere Klassen heller als ein normaler Stern 1. Gr., sie sind deshalb unter Weiterzählung der Größen über Null mit negativen Größenklassen bezeichnet.

Nachdem nun fast drei Jahrhunderte verflossen sind, seitdem ein neuer Stern die erste Größe erreicht und überschritten hat, trat ein solches Ereigniß wieder im Februar 1901 ein. Der als Entdecker der Nova Aurigae vor neun Jahren berühmt gewordene Edinburger Amateur Th. D. Anderson, ein eifriger Beobachter veränderlicher Sterne, meldete als erster das Aufleuchten eines neuen Sterns im Perseus, der am 21. Febr. um $14^h\ 40^m$ Greenwicher Zeit 2·7. Gr. war und ein blauweißes Licht ausstrahlte. Am gleichen Abende hat nach einer Mittheilung von S. v. Glasenapp der Gymnasist Andreas Borisiak in Kiew angeblich schon um 8^h die Nova als Stern 1·5. Gr. beobachtet. Die Größe dürfte jedenfalls weit überschätzt sein, da J. Plaßmann in Münster am 21. bis 8^h ein Algolminimum beobachtete und bei dieser Gelegenheit einen Stern über dritter Größe im nämlichen Sternbild unfehlbar hätte bemerken müssen. Auch Hartwig (Bamberg) erklärt eine Helligkeit über 3. Gr. vor Mitternacht des 21. Febr. für ausgeschlossen. Ganz undenkbar ist es übrigens nicht, daß für kurze Zeit die Helligkeit abnorm hoch war — nur besitzt die Angabe eines einzigen, unerfahrenen Beobachters keine genügende Beweiskraft zu Gunsten einer solchen Hypothese. Am positivsten spricht sich F. Schwab in Ilmenau gegen das Vorhandensein der Nova als Stern über 5. Gr. am Abend des 21. Febr. aus; er hat nämlich von $7^h\ 15^m$ bis nach 8^h (M.E.Z.) den Algol sowie die meisten Perseussterne auf ihre Helligkeit beobachtet und nichts ungewöhnliches bemerkt. Durch Harvardphotographien ist es sicher gestellt, daß die Nova noch am 19. Febr. schwächer als 11. Gr. gewesen sein muß, da eine Aufnahme der Novagegend von 66 Min. Dauer, die um Mitternacht (Grw. Zeit) gemacht ist, keine Spur des Sternes zeigt. Dieser hat also in zwei Tagen um mindestens acht Größenklassen zugenommen und war noch im Zunehmen begriffen, wie die weiteren Beobachtungen bewiesen.

Am 22. Febr. glänzte die Nova in den Abendstunden schon als Stern 1. bis 2. Gr. und fiel durch diese Helligkeit zahlreichen Personen auf; ihre Entdeckung meldeten von diesem Datum u. a. Primaner G. Flicker in Barmen, Stud. theol. Grimmler

in Erlangen, F. Schwab in Ilmenau, W. Villiger in München, J. E. Gore in Dublin, Markwick in Devonport, Pisareff in Kasan. Auch am 23. und 24. Febr. fand die Nova, die nun schon die Capella an Leuchtkraft überflügelt hatte, noch viele unabhängige Entdecker, die von der früheren Auffindung keine Nachricht hatten. Das Hauptverdienst hat sich ohne Zweifel Anderson erworben. Denn er hat durch die Promptheit seiner Mittheilung Spectralbeobachtungen während der Lichtzunahme möglich gemacht, wogegen bisher von neuen Sternen das Spectrum immer erst untersucht werden konnte, nachdem das eigentliche Aufleuchten bereits beendet war. Die Wahrnehmungen an der Nova Persei von 1901 besitzen daher eine ganz besondere Bedeutung für die Vorstellung, die man sich von der Natur der „neuen" Sterne zu machen hat.

Zunächst soll eine Auswahl aus den in reicher Fülle vorhandenen Helligkeitsbeobachtungen gegeben werden, um den Gang der Lichtänderung zu veranschaulichen. Vom 21. Febr. besitzen wir die jedenfalls zuverlässige Schätzung Andersons, daß die Nova um $15{\cdot}7^h$ (M.E.Z.[1]) 2·7. Gr. war. Am 22. Febr. 8^h ist N = 0·7. Gr., um 9^h = 0·6. Gr. (gleich Procyon), beides nach Copeland. Markwick schätzte am 22. N = 0·5. bis 0·7. Gr., Farbe blauweiß.

23. Febr., Tag des Maximums. $10{\cdot}2^h$ N = 0·24. Gr., Müller und Kempf in Potsdam. $10{\cdot}5^h$ N = 0·2., rein weiß, 14^h N heller als Capella (0·27. Gr.), eine Spur heller als Wega (0·22. Gr.), also etwa 0·15. Gr.; Graff, Berliner Urania. 9^h N = Capella nach Plaßmann (selbständige Entdeckung).

24. Febr., Abnahme bereits begonnen. 13^h 0·54. Gr., photographisch um 0·4 bis 0·5 Gr. schwächer als Capella, somit 0·7. Gr., Harvardsternwarte. $12{\cdot}8^h$ N = 0·65. Clemens in Kiel.

25. Febr. 6^h N = 0·5. Glasenapp. 11^h N = 1·4. Bohlin, Stockholm; 13^h N = 1·0. bis 1·2. Yerkes- und Harvardsternwarte.

26. Febr. $7{\cdot}8^h$ N = 1·62. Potsdam; 8^h N = 1·5. Fauth (Landstuhl); $12{\cdot}5^h$ N = 1·6. Straßburg (Becker, Kobold,

---

1) Auch die folgenden Zeiten sind M.E.Z.

Tetens übereinstimmend); 14^h N = 1·4. Harvard-, 1·1.(?) Yerkes-Sternwarte.

27. Febr. $9·3^h$ N = 1·8. Winkler in Jena; 10^h N = 1·75. Fauth; $10·9^h$ N = 1·99. Potsdam. $13·0^h$ N = 2·0. Yerkessternwarte.

1. März. 8^h N = 2·0. Gr. Nijland (Utrecht) und Weinek (Prag).

3. bis 6. März. Nova 2·6. bis 2·8. Gr. von verschiedenen Beobachtern geschätzt.

7. März. $7·7^h$ N = 3·2. Nijland; $7·7^h$ N = 3·3. Winkler; 12^h N = 3·1. Fauth.

Vom 8. bis 18. März war die Nova langsam, aber nicht ganz gleichmäßig um etwa eine halbe Größenklasse schwächer geworden. Die Größenschätzungen der einzelnen Beobachter differiren manchmal erheblich (z. B. 13. März 8^h N = 3·9. nach Fauth, $10·3^h$ N = 3·4. nach Bohlin, 9^h N = 3·7. nach Ventosa in Madrid); vielleicht ist daran die deutlicher hervorgetretene gelbröthliche Färbung schuld, die bekanntlich merkliche constante Unterschiede in der Empfindlichkeit der Augen für Helligkeitsgrößen verursacht. Möglicherweise kommt in den Differenzen, die noch näher untersucht werden müssen, auch bereits eine Spur jener periodischen Veränderlichkeit zum Ausdruck, die in der zweiten Märzhälfte sehr auffällig wurde.

Vom 19. März an traten nämlich in dreitägiger Zwischenzeit tiefe Lichtminima ein, wie folgende Beobachtungen zeigen.

19. März. 9^h N = 5·26. Glasenapp; $11·0^h$ N = 5·2. Bohlin.

20. März. $8·8^h$ N = 3·6. Bohlin; $7·3^h$ N = 4·02.; $8·3^h$ N = 4·05.; $9·2^h$ N = 3·52.; $9·9^h$ N = 3·64; $11·1^h$ N = 3·45. Glasenapp („rasche Zunahme sehr deutlich“).

21. März. $7·9^h$, $11·1^h$ und $16·5^h$ N = 3·5., 4·0. und 4·2. abnehmend; Bohlin.

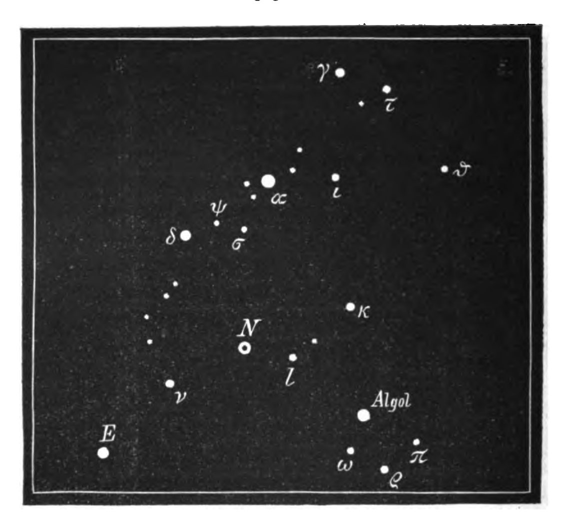
22. März. $9·4^h$ N = 5·2. (Minimum); $16·5^h$ N = 4·2. (wachsend); Bohlin.

Die Minima vom 19., 22. und 25. wurden außer von Glasenapp und Bohlin auch von Dunér (Upsala) und Sidgreaves (Stonyhurst College) beobachtet. Letzterer sah ein weiteres Minimum am 28. März und bemerkt, daß auch das

Spectrum entsprechende Aenderungen erfuhr, die sich sogar in der Färbung des Sterns stark ausprägten.

Im April scheint umgekehrt die Aufhellung der Nova kürzer gedauert zu haben als die lichtschwächere Phase. Plaßmann schätzte den Stern am 21. und 22. April 6·3. Gr., am 23. wieder 4·4. Gr. Archenhold in Treptow beobachtete folgende Größen:

Fig. 2.



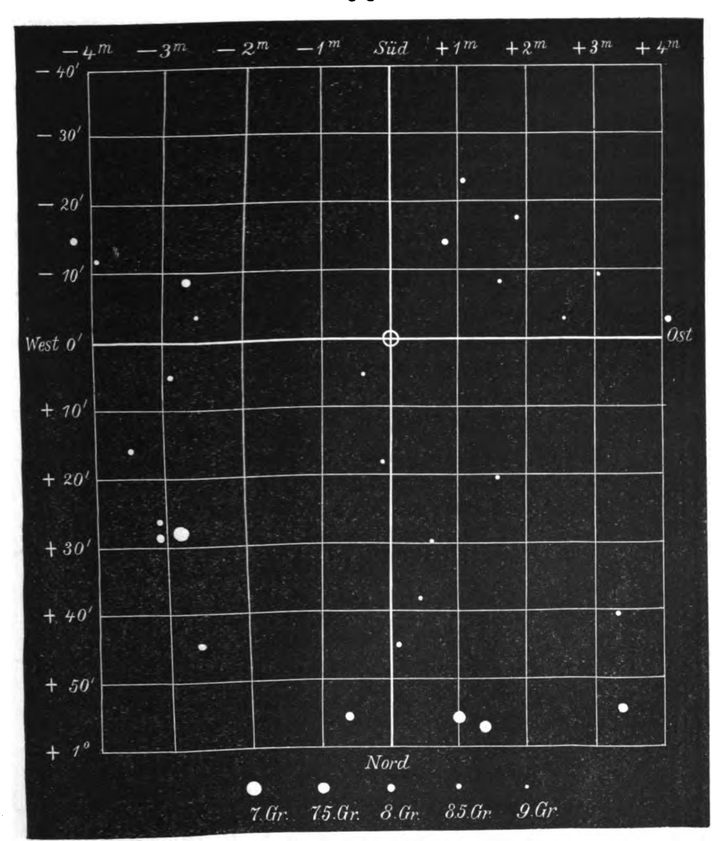
Sternbild Perseus mit der Nova. Maßstab: 3·6 mm = 1°.

12. April	9·6^h	N = 4·9. Gr.	21. April	9·5^h	N = 5·6. Gr.
16. „	8·6	5·7. „	22. „	9·9	5·6. „
18. „	9·0	4·3. „	23. „	12·2	4·2. „
20. „	9·2	5·5. „	24. „	8·5	5·6. „

Der Ort der Nova war für 1901: AR = 3^h 24^m 28^s, Decl. = + 43° 33·9′; er ist in beifolgender Karte des Perseus (Fig. 2) eingetragen. Die Lage inbezug auf die Nachbarsterne bis zur 9. Gr. ist aus der zweiten Karte (Fig. 3) zu ersehen, die den Besitzern kleiner Fernrohre vielleicht noch von Nutzen sein kann, wenn die Nova für das freie Auge unsichtbar geworden sein wird. Innerhalb eines Kreises von 6′ Durchmesser, an

dessen Rand der nächste Nachbar (8·9. Gr.) auf dieser Karte steht, hat Aitken noch 15 Sterne 12. bis 16·5. Gr. verzeichnet.

Fig. 3.



Karte der Umgebung der Nova Persei (für umkehrendes Fernrohr).

Die ersten Spectralaufnahmen gelangen am 22. Febr. auf der Harvardsternwarte sowie auf dem Dartmouth College

(E. B. Frost) und am 23. in Potsdam. Die letzteren [1]) ergaben das Vorhandensein der Wasserstofflinien, von denen Dr. Hartmann auf den von ihm am 80 cm-Refractor angefertigten Aufnahmen die neun Linien von Hβ bis H$\varkappa$ messen konnte. Diese Linien erschienen als breite, ganz matte verwaschene und nur sehr schwer aufzufassende Absorptionsbänder, die gegen das rothe Ende des Spectrums hin etwas stärkere Verwaschenheit zeigten. Außerdem waren noch matte Absorptionsbänder anderen Ursprungs zu sehen, von hellen Linien oder Bändern fehlte jedoch jede Andeutung. Sehr auffällig waren zwei ganz scharfe schmale Absorptionslinien auf den Hartmann'schen Aufnahmen, nämlich die Calciumlinien 393·4 und 396·9 $\mu\mu$. Aus der geringen Verschiebung dieser Linien gegen Roth würde eine Bewegung der Nova längs der Gesichtslinie im Betrag von + 18 km gegen die Sonne sich ergeben. Ein leidlich scharfer Absorptionsstreifen auf Spectralaufnahmen von Prof. Vogel, der wahrscheinlich mit der Heliumlinie 447·16 identisch ist, würde die radiale Geschwindigkeit + 10 bis + 20 km liefern. Die Lage der Calciumlinien war auch später dieselbe, weshalb die daraus abgeleitete Sterngeschwindigkeit jedenfalls für richtig angesehen werden darf.

Anders verhält es sich mit den scheinbaren Verschiebungen der breiten Wasserstoffbänder. Man könnte daraus Geschwindigkeiten von etwa 700 km (im Sinne einer Entfernungsabnahme) ableiten, wäre nicht experimentell nachgewiesen (Jahrb. XXXVI, 88), daß bei hohem Gasdrucke die Lagen der Spectrallinien ganz erheblich verändert werden können.

Das eben beschriebene Aussehen des Spectrums blieb indeß nicht lange bestehen. Die Absorptionslinien wurden schon zu Ende Februar schärfer und deutlicher und seitlich von ihnen entwickelten sich sehr breite, intensiv leuchtende Emissionsbänder, die schon in kleinen Ocularspectroskopen leicht als helle Linien gesehen werden konnten. Die Intensitätsmaxima dieser sind wenig, die Mitten der Bänder aber sehr stark nach Roth verschoben; auf dieser Seite nahm die Intensität viel allmählicher ab, als nach der anderen, wo sie an die noch mehr als am 23. Febr. gegen Violett verschobenen Absorptionsbänder grenzten. Verschiebung heller Liniencomponenten gegen Roth und dunkler Componenten

1) Sitzungsberichte Akad. Berlin, 21. März.

gegen Violett ist aber die charakteristische Erscheinung bei den Versuchen Wilsings an leuchtenden Metalldämpfen unter Drucken von einigen hundert Atmosphären. Dieselbe Erscheinung war bei den neuen Sternen in Auriga, Norma, Sagittarius und Aquila constatirt, ein Beweis dafür, daß in diesen Fällen nicht „unheimliche“ Geschwindigkeiten, sondern hohe Gasdrucke die Ursache der abnormen Stellungen und Beschaffenheit von Spectrallinien bilden.

Ueber die Ursache des Aufleuchtens der Nova Persei geben diese Beobachtungen keine bestimmte Auskunft; darüber lassen sich nur Hypothesen aufstellen. Die Unsichtbarkeit des Sterns vor dem 21. Febr. ist als Beweis sehr weit vorgeschrittener oberflächlicher Abkühlung oder wenigstens einer fast vollständigen Absorption der Oberflächenstrahlung in einer dichten, kühlen Atmosphäre zu betrachten. Dieser Zustand hat nun irgend eine Störung erfahren. Ein fremder Körper könnte auf den erloschenen Stern herabgestürzt sein. Es wäre auch denkbar, daß bei der fortschreitenden Abkühlung und damit verbundenen Contraction des Sternkörpers der Druck der inneren Gase und Dämpfe hoch genug gestiegen wäre um auch bei ganz geringfügiger Veranlassung zu einer gewaltigen Eruption zu führen, deren Folge eben das Zutagetreten des gewaltigen Gasdruckes in der eigenthümlichen Beschaffenheit und Verschiebung der Spectrallinien gewesen wäre. Die weitere Folge eines solchen Ausbruches wäre auch die Entstehung eines Systems atmosphärischer Gezeitenwellen (ähnlich wie auf der Erde im Jahre 1883 nach dem Krakatoa-Ausbruch), das bei der großen Menge in Bewegung gesetzter Gase zu einer periodischen Helligkeitsschwankung führen konnte, wie sie seit Mitte März thatsächlich stattfand.

Eine andere Ursache für das Aufleuchten wird durch die von O. Lohse (Potsdam) bei Gelegenheit der Nova Cygni 1876 ausgesprochene Theorie angegeben, daß im Laufe der Abkühlung einer Sternatmosphäre der Zeitpunkt eintreten muß, in dem die Temperatur bis zu dem Dissociationspunkte gewisser chemischen Verbindungen herabgegangen ist. In diesem kritischen Momente kann sich z. B. aus Wasserstoff und Sauerstoff die chemische Verbindung Wasserdampf bilden, wobei eine genügende Wärmemenge frei wird, um zeitweilig die Leuchtkraft des Sterns bedeutend zu erhöhen. Auch kann dabei die Fortsetzung des chemischen Vor-

gangs selbst unterbrochen werden, weil die Temperatur zu hoch geworden ist; sinkt diese, so beginnt die Combination der Elemente wieder und dieses Spiel könnte ebenfalls eine Art Periodicität der Helligkeitsschwankung zu Stande bringen. Eine nothwendige Bedingung für diese Theorie wäre die Annahme, daß die Sternatmosphäre vor der Katastrophe sich sehr lange Zeit im Zustande größter Ruhe befunden habe. Andernfalls würden die Elemente mit starker Affinität fortwährend Gelegenheit gehabt haben, beim Eintritt der entsprechenden Temperatur sich chemisch zu binden; die in kurzen Zwischenzeiten local eintretende Vereinigung der betreffenden Stoffe würde einer allgemeinen Katastrophe vorgebeugt und zugleich einen Ersatz für den Licht- und Wärmeverlust des Sternes geliefert haben.

Die von E. F. Nichols auf der Yerkessternwarte begonnenen Untersuchungen über die Wärmestrahlung der Sterne (Jahrb. XXXVI, 90) sind von diesem Forscher im Sommer 1900 fortgesetzt worden [1]). Der Apparat war in einigen Hilfstheilen verbessert worden. Eine 633 m entfernte Kerze bewirkte bei Benützung von nur zwei Dritteln der Oeffnung des Condensatorspiegels einen Ausschlag von 67 mm, oder auf volle Oeffnung des Spiegels umgerechnet und wegen der Luftabsorption corrigirt, von 169 mm. Man kann den Apparat ungefähr 35 mal empfindlicher schätzen als das Radiomikrometer von Boys

Die Messungen im Jahre 1900 betreffen außer dem Arktur, der neben Wega schon 1898 beobachtet worden war, noch die Planeten Jupiter und Saturn. Die Scalenablenkung hatte im Jahre 1898 aus je 7 Messungsabenden für Wega 0·52 ± 0·11, für Arktur 1·09 ± 0·28 mm betragen. Sie war 1900 für Arktur (fünf Abende) 1·07 ± 0·20, für Jupiter 1·48 ± 0·40 und für Saturn 0·23 (Mittel aus den drei Werthen 0·27, 0·18 und 0·24) mm. Die geringere Genauigkeit bei dem Resultat für Jupiter mag an der geringen Höhe des Planeten über dem Horizont (15°) liegen. Arktur stand etwa 35° hoch, Wega 75°. Auch Saturn stand sehr niedrig, die wenigen Beobachtungen gaben schwerlich ein reelles Resultat. Nichols reducirt die gefundenen Zahlen mit Hilfe der Potsdamer Tabelle für Extinction

1) Astrophys. Journal Bd. XIII p. 119.

in der Luft auf Zenithstellung der betreffenden Gestirne und bekommt so rechnungsmäßig die Ablenkungen:

Wega	Arktur	Jupiter	Saturn
0·51	1·14	2·38	0·37

Die Wärme-Intensitäten dieser vier Himmelskörper verhalten sich hiernach wie 1 : 2·2 : 4·7 : 0·7, während für die Helligkeiten das Verhältniß von Wega zu Arktur und Jupiter 1 : 1 : 7·8 beträgt. Im Vergleich zu Wega besitzt also Arktur eine intensivere Wärme- als Lichtstrahlung, vermuthlich eine Folge des verschiedenen Spectralcharakters. Ein ähnlicher Fall liegt beim Arktur im Vergleich zum Jupiter vor. Der Planet giebt nur 2·2 mal so viel Wärme, aber fast die achtfache Helligkeit als Arktur, seine Atmosphäre reflectirt somit vorwiegend die Sonnenstrahlen kürzerer Wellenlängen und absorbirt einen verhältnißmäßig großen Theil der rothen und ultrarothen Strahlen, die ihm die Sonne zusendet.

Nichols ist der Meinung, daß ein Sammelspiegel von fünf Fuß Durchmesser, der sechsmal leistungsfähiger wäre, als der von ihm benützte zweifüßige Spiegel, in Verbindung mit dem sonst unveränderten Radiometer die Möglichkeit darbieten würde, weiße Sterne bis zur zweiten und rothe vielleicht gar bis zur dritten Größenklasse mit Erfolg auf die Stärke ihrer Wärmestrahlung zu untersuchen. Bei den hellsten Gestirnen wie Sirius, Arktur, Capella und Wega ließe sich wohl auch die Vertheilung der Energie über das Spectrum wenigstens ungefähr ermitteln. Damit ist also dem neuen Jahrhundert eine interessante, wenn auch etwas schwierige neue Aufgabe auf dem Gebiete der Stellarastronomie gestellt.

Sternhaufen und Nebelflecken.

Aus seinen Untersuchungen über die Vertheilung der Sterne in der Bonner Durchmusterung hat Stratonoff, wie oben erwähnt wurde, gefolgert, daß die meisten dieser Sterne einigen Sternenwolken oder Strömen angehören, die in enger Beziehung zur Milchstraße stehen oder von dieser sich abzweigen. Damit schließt er sich der kürzlich von Easton eingehend begründeten Theorie an, daß die Milchstraße eine Spiralstructur

besitze[1]) und nicht, wie Easton früher annahm, als ein gleichförmiger Ring, zusammengesetzt aus Sternenwolken, betrachtet werden könne. Im letzteren Falle müßte die Milchstraße entweder überall gleich hell und gleich breit sein, wenn nämlich unser Sonnensystem nahe dem Centrum des Ringes stände, oder aber sie erschiene uns in jenen Theilen heller und breiter als in entgegengesetzten, die uns bei einer excentrischen Stellung der Sonne die nächsten wären. Herschel's Sternaichungen und Celoria's Zählungen der Sterne bis 11. Gr. in einem 6° breiten Aequatorgürtel geben für den Theil der Milchstraße, der den Aequator im Adler kreuzt, einen viel größeren Sternreichthum und hinsichtlich der schwächeren Sterne eine größere Breite, als für die andere Hälfte (Einhorn). Houzeau führt in seiner Milchstraßenzeichnung 33 hellere Gebiete an. Von diesen liegen in der Adlerseite 8 „ziemlich helle" und 7 „helle", in der Einhornseite nur 5 „ziemlich helle" Flecken. In Bezug auf die helleren Sterne bis 9·5. Gr. ist die Milchstraße beim Adler um 5° bis 6° schmäler als gegenüber beim Einhorn. Man müßte nun schon die Existenz eines kleineren Sternenringes innerhalb des Hauptringes annehmen und bestimmte Voraussetzungen machen über die gegenseitige Lage beider Ringe und über die Stellung der Sonne, damit der innere Ring sich neben den äußeren an dessen entfernteren Seite projicire und so eine größere Breite der Zone schwacher Sterne bewirke. Auf der anderen Seite müßte der innere Ring für uns direct vor den äußeren zu liegen kommen. Die Annahme einer Spiralform bietet eine bequemere Erklärung der Erscheinungen dar und ist an sich selbst schon sehr wahrscheinlich im Hinblick auf ihre Häufigkeit in der Welt der Nebelflecken (Jahrb. XXXVI, 93).

Easton vermuthet, daß die an helleren Sternen und glänzenden Gruppen reiche Gegend im Schwan (um β und γ Cygni) die Centralpartie des ganzen Milchstraßensystems bilde, von der aus Sternenströme als Aeste der Spirale ihren Ausgang nehmen. Die einzelnen Theile eines solchen Stromes können uns einen verschiedenen Anblick darbieten; wo er am nächsten bei uns vorüberzieht, wäre seine Auffälligkeit geringer als in seinen in den Raum hinaus sich erstreckenden Endpartien, die wir perspectivisch

1) Astrophys. Journal Bd. XII p. 136.

verkürzt und daher gleichsam als eng gedrängte Sternenwolke sehen. Unmittelbar an eine solche sternreiche Region würde dann eine fast leere Stelle grenzen, durch welche unser Blick wie durch eine Oeffnung in die Gebiete außerhalb unseres Sternsystems dringt. Solche sternarme Stellen treten an mehreren Orten der Milchstraße scharf hervor und werden wegen des Contrastes mit reichen Nachbargebieten als „Kohlensäcke" bezeichnet.

Die Photographie hat bei Anwendung lichtstarker Apparate zur Entdeckung mancher ausgedehnter schwacher Nebel geführt, welche direct schwer erkennbar sind. Beim Betrachten in einem Fernrohr füllt ein solcher Nebel das ganze Gesichtsfeld aus, so daß er mangels des Contrastes nicht auffällt. Aufnahmen der Plejaden, die Barnard und Wolf mittels sechszölliger Porträtobjective gemacht hatten, zeigten die Umgebung dieser Sterngruppe erfüllt mit solchen äußerst matten Streifen und Wolken. Schon im Jahre 1863 hatte Goldschmidt in Paris die Existenz feinvertheilter Lichtmaterie bis zu fünf Grad Abstand von den Plejaden behauptet, aber es wurde ihm wenig Glauben geschenkt. Auch die photographische Abbildung der Nebel um die Plejaden stieß auf Widerspruch, z. B. bei dem englischen Forscher J. Roberts, der auf eigenen Aufnahmen die Nebel nicht finden konnte, dabei aber übersah, daß sein Reflector Bilder zu großen Maßstabes lieferte, bei dem das Nebellicht zu schwach blieb, um auf die Platte einwirken zu können. Barnard führte zum Beweise der Realität der „Außennebel" der Plejaden die Uebereinstimmung seiner Aufnahmen mit solchen von Wilson in Northfield (Minnesota) an. Wolf hat seine mit verschiedenen Apparaten erhaltenen Abbildungen sorgfältig verglichen und eine zusammenfassende Darstellung dieser Lichtmassen geliefert [1]). Er bemerkte dieselben schon auf einer Aufnahme vom 9. Okt. 1890 und einer anderen vom Anfang Sept. 1891. Recht deutlich erschienen sie auf einer vom 1. bis 6. Oct. 1891 mit zusammen 7³/₄ Stunden Belichtung erhaltenen Plejadenaufnahme. Bis dahin war ein fünfzölliges Objectiv benützt worden. Mit einem stärkeren Instrumente, einem sechszölligen Voigtländer'schen Doppelobjectiv, mit dem auch die meisten Planetoidenentdeckungen in Heidelberg gelungen sind, wurden später noch drei Dauer-

1) Abhandl. der Akad. München Bd. 20 III. Abth. S. 615.

aufnahmen der Plejaden gemacht, eine zwölfstündige im Herbst 1894, eine elfstündige im Januar 1895 und eine kaum fünfstündige am 6. Dec. 1898. Die letztere ist auf dem neuen Observatorium auf dem Königsstuhle erhalten und übertrifft trotz ihrer kürzeren Dauer an Reichhaltigkeit die beiden anderen, die noch in Heidelberg im Grunde des Neckarthales angefertigt waren. Um einen Begriff von der Schwäche der Außennebel zu geben, hat sie Wolf mit ebenfalls photographisch aufgenommenen Stücken des nächtlichen Himmelsgrundes zur Vollmondszeit verglichen. Bei 28° hoch stehendem Monde war der Himmel im Zenith noch etwa hundertmal heller als die hellsten Theile jener Nebelmassen.

Die relativen Helligkeiten einzelner Stellen der Außennebel sind auf den verschiedenen Aufnahmen ungefähr dieselben; kleine Differenzen lassen sich durch ungleiche Empfindlichkeit der betreffenden Stellen der Platten erklären. An einer Stelle wäre übrigens eine wirkliche Veränderung nicht unmöglich; der betreffende Fleck erschien nämlich im Vergleich mit zwei dicht daneben stehenden im Jahre 1896 merklich heller als 1894 und 1898. Es ist zu vermuthen, daß bei noch längeren Belichtungen auch die auf den bisherigen Aufnahmen noch leeren Gebiete sich mit Nebel ausfüllen dürften und daß die jetzt bekannten, hellsten Theile nur die Stellen bezeichnen, an denen die Nebelmaterie sich am meisten verdichtet hat. Nimmt man diese Dichte auch sehr gering an, so kommt man doch auf eine unvorstellbar große Gesammtmasse, die in jenen Nebeln sich vertheilt findet. Die Wolf'sche Abbildung enthält viele Wölkchen oder Knoten von etwa zehn Minuten scheinbarem Durchmesser, die einen Raum einnehmen, dessen Durchmesser den der Erdbahn um das 10 000-fache übertreffen dürfte. Setzen wir die Masse eines solchen Wölkchens gleich einer Sonnenmasse, so wäre die Dichte 8000 Billionen mal geringer als die der Luft im Meeresspiegel. Vermuthlich ist also die Masse weit größer, da bei jener extremen Verdünnung ein Leuchten des Stoffes undenkbar wäre. Nach Barnard sind etwa hundert Quadratgrade in der Umgebung der Plejaden von Nebeln durchzogen; Wolf's Abbildung zeigt eine über vierzig Quadratgrad große Fläche fast ganz mit Nebel erfüllt, der somit allein der Fläche nach mehr als die tausendfache Ausdehnung jenes Nebelknotens von 10′ Durchmesser besitzt.

Es ist vielleicht nicht zuviel behauptet, wenn man die in den tausenden Plejadensternen vereinigte Masse als weit geringer schätzt wie die Gesammtmasse der Nebel innerhalb und außerhalb der Gruppe.

Die Gegend des Hind'schen veränderlichen Nebels im Taurus (Jahrb. XXXII, 72) wurde im December 1899 von Keeler am Croßley-Reflector zweimal bei vierstündiger Belichtung aufgenommen [1]). Jener Nebel ist auf den Platten als ein schwaches, sehr unregelmäßig gestaltetes Object vorhanden. Drei hellere Fleckchen sind unter sich durch sehr matten Nebel verbunden, der sich möglicherweise noch über den benachbarten veränderlichen Stern T Tauri ausdehnt. Der Ort des Struve'schen Nebels ist auf den Platten leer. Bei einer directen Beobachtung am 36-Zöller im Januar 1900 war der Hind'sche Nebel an der Grenze der Sichtbarkeit. Da bei einer solchen Lichtschwäche eine Auffindung des Nebels mit kleinen Fernrohren gänzlich ausgeschlossen ist, kann an der Helligkeitsänderung seit Hind's Entdeckung kein Zweifel mehr obwalten.

Erfolgreiche Aufnahmen von Sternhaufen hat Ritchey mit dem 40-Zöller der Yerkessternwarte gemacht [2]). Da das Objectiv dieses Fernrohrs für die optischen und nicht für die photographischen Strahlen achromatisirt ist, wurden isochromatische Platten benützt. Um alles Nebenlicht unschädlich zu machen, wurden vor diese Platten Glasscheiben angepreßt, die mit einem sehr durchsichtigen Collodium von grünlichgelber Farbe überzogen waren. Ein Bild des großen Sternhaufens im Hercules, das am 9. Aug. 1900 mit anderthalbstündiger Belichtung erhalten war, zeigt im Negativ 3200 Sterne, von denen die schwächsten 16. Gr. sind. Da die hier benützten gelben Lichtgattungen vom Glas des Objectivs viel weniger absorbirt werden als die photographisch wirksamsten blauen und violetten Strahlen, wird durch das geschilderte Verfahren ein erheblicher Vortheil erzielt. Beim 36zöll. Lickrefractor wird zum Photographiren eine 33zöll. Correctionslinse dem Objectiv vorgesetzt, die eine bedeutende Lichtschwächung bewirkt und außerdem das Instrument wesentlich vertheuert hat. Am Yerkesfernrohr kann

1) Monthly Notices Bd. LX p. 424.
2) Astrophys. Journal Bd. XII p. 352.

mit einer genügend großen Cassette ein Gesichtsfeld von über ein Grad Durchmesser photographirt werden. Auch ausgezeichnete Mondabbildungen sind Ritchey in derselben Weise gelungen wie seine Sternaufnahmen am 40-Zöller.

Eine von W. Stratonoff am 33 cm-Refractor der Sternwarte Taschkent im Sommer 1899 gelungene Photographie [1]) der doppelten Sterngruppe am Schwertgriffe des Perseus dürfte wohl alle bisherigen Himmelsaufnahmen durch die Länge der Expositionszeit übertreffen, die 30 Stunden dauerte. Trotz dieser langen Belichtung, die sich auf zehn Nächte vom 5. bis 17. Aug. vertheilte, sind die Sternscheibchen doch ziemlich rund ausgefallen und ist die Platte nur wenig verschleiert. Eine sorgfältige Prüfung hat keine Spur von Nebelmaterie in dieser Gruppe ergeben. Die Gesammtzahl der Sterne ist nicht so übermäßig groß, wie man nach der Lage der Gruppe inmitten der Milchstraße hätte denken können. Im ganzen findet man innerhalb von 4 Quadratgraden 45 000 Sterne. Die Beziehungen zwischen der Belichtungsdauer (T) und der für einen Quadratgrad berechneten Sternzahl (Z) einiger häufig aufgenommenen Objecte sind aus folgenden Angaben zu ersehen:

Plejaden		Ringnebel in der Leier		Perseusgruppen		Gegend bei η Argus	
T	Z	T	Z	T	Z	T	Z
0·1^h	100	0·5^h	600	0·1^h	250	3·5^h	10 000
0·3	160	1·0	1900	0·4	600	12	50 000
3·0	600	10·0	6000	2·0	2000	24	100 000
10·0	1300	20·0	10 000	5·0	4500		
25·0	1700			30·0	11 000		

In allen vier Fällen handelt es sich um Sterngegenden, die innerhalb oder doch ganz nahe bei der Milchstraße sich befinden; der Sternreichthum dieser Gebiete gilt durchaus nicht für die ganze Himmelsfläche.

Vermischtes.

Die gregorianische Kalenderrechnung. — Immer wieder tauchen Vorschläge zu einer Verbesserung des in allen civilisirten Ländern außer den der orthodoxen Confession angehörenden giltigen gregorianischen Kalenders auf. Prof. Foerster

1) Astron. Nachrichten Bd. 155 S. 215.

in Berlin hat deshalb vor einiger Zeit die Frage behandelt [1]), ob dieser Kalender überhaupt verbesserungsbedürftig sei. Die Dauer des Jahres von einem Frühjahrsäquinoctium zum nächsten beträgt für die nördliche Erdhalbkugel, auf welcher der größte Theil der Menschheit, namentlich der industriell und commerciell fortgeschritteneren Staaten, lebt, gegenwärtig 365·24236 Tage. Nun enthalten vierhundert gregorianische Jahre 97 Schaltjahre, jedes vierte Jahr, ausgenommen die nicht durch 400 theilbaren Säcularjahre. Das gregorianische Jahr besitzt daher eine Dauer von 365·24250 Tagen, wäre also um 0·00014 Tage zu lang. Allein das vorgenannte tropische Jahr, nach dem sich die Jahreszeiten der Nordhemisphäre richten, nimmt langsam zu und zwar wird es in 3000 Jahren um 0·00024 Tage gewachsen sein. Im Durchschnitt wäre seine Dauer für diesen dreitausendjährigen Zeitraum 365·24248 Tage, womit das gregorianische Jahr aufs beste übereinstimmt. Somit kann eine Verbesserung der heutigen Jahreszählung auf etliche Jahrtausende verschoben werden, ohne daß ein Zählfehler auch nur von einem Tage zu befürchten wäre. Zu wünschen wäre blos, daß endlich auch in Rußland der gregorianische Kalender zur Einführung gelangte, damit die jetzt auf 13 Tage gestiegene Differenz zwischen altem und neuem Stile verschwände.

Babylonische Mondrechnung. — Die Gelehrten der Länder Chaldaeas galten schon bei den griechischen Weltweisen als hervorragende Himmelskundige. Daß sie diesen Ruf thatsächlich verdienen, wird durch den Inhalt der keilschriftbedeckten Thontafeln bezeugt, die in den ausgegrabenen „Bibliotheken" und „Archiven" der untergegangenen Hauptstädte jener einst so hoch cultivirten Völker sich vorfanden. Um die Entzifferung der auf Astronomie und Kalender sich beziehenden Texte haben sich besonders die Jesuitenpatres J. N. Straßmaier, Epping und F. X. Kugler das größte Verdienst erworben. Es war und ist eine sehr schwierige Aufgabe zu lösen. Die Bedeutung der Ziffernrubriken, der Sinn einzelner Zeichen und Bemerkungen war unbekannt, die Reihenfolge der verschiedenen, häufig beschädigten Tafeln war gestört, nur die auftretenden Monatsnamen und die systematische und periodische Ordnung der Zahlen ließ

1) Mitth. d. Ver. von Freunden d. Astronomie Bd. 9 S. 21.

auf deren Zweck schließen. In einem unter obigen Titel erschienenen Werke[1]) von P. Kugler finden wir die Enträthselung zweier Methoden, wie man vor mehr als zweitausend Jahren den Lauf des Mondes und der Sonne vorausberechnet hat. Die Methoden sehen sehr primitiv aus, erfüllen ihren Zweck aber so vorzüglich, daß für die Beobachtung mit freiem Auge nur geringfügige Fehler übrig bleiben. Die verschiedenen Geschwindigkeiten dieser Gestirne, die Abweichung des Mondlaufes von der Sonnenbahn (Bahnneigung), der wechselnde Monddurchmesser, die Zeiten und Umstände von Sonnen- und Mondfinsternissen sind rechnerisch genügend dargestellt. Ein solches Schema kann aber nur auf Grund langdauernder Beobachtungen und mit Hilfe einer sorgfältigen Theorie aufgestellt worden sein, einer Theorie, die wohl zu unterscheiden wußte zwischen den unbedingt erforderlichen Rechnungsgrößen und den als nebensächlich zu vernachlässigenden. Wir müssen also auf ein hohes Alter dieser Wissenschaft im Lande Chaldaea schließen. P. Kugler vermag in der That den Nachweis zu liefern, daß manche angeblich von Hipparch herrührende oder „verbesserte" Bahnelemente schon vor dessen Zeit in Babylon längst zur Rechnung Verwendung gefunden hatten. Der hier gebrauchte Werth des anomalistischen Monats (von einer zur nächsten Erdnähe) stimmt auf $0{\cdot}2^s$ mit dem Hipparch'schen, der synodische Monat ist innerhalb einer Secunde richtig und die genaue Kenntniß des Monddurchmessers bei den Babyloniern geht aus folgender Uebersicht hervor:

Beobachter	Max.		Min.		Mittelwerth	
Chaldaeer	34'	16"	29'	27"	31'	51"
Ptolemäus	35	20	31	20	33	20
Koppernicus . . .	35	38	27	34	31	36
Cassini	33	38	29	30	31	34
Moderne A . . .	33	33	29	26	31	7
" B. . . .	34	9	29	54	31	39

Wird der Mond nahe beim Zenith beobachtet, so wird er noch um etwa $^1/_{60}$ größer gesehen als vom Erdmittelpunkte aus (A); den so vergrößerten Durchmesserwerthen (B) nach den heutigen Beobachtungen sind die chaldäischen Angaben fast identisch.

Speciell wird die Ergründung der chaldäischen Berechnungen

1) Freiburg i. B., Herder, 1900.

und Angaben über Beobachtungen von Finsternissen von hohem Werthe für die Mondtheorie werden. Den fortgesetzten Bemühungen[1]) P. Kugler's ist es gelungen, beobachtete und berechnete Finsternisse zu unterscheiden, die Zeichen zu lesen, durch welche eine Finsterniß als sichtbar oder unsichtbar, oder eine bevorstehende Finsterniß für zweifelhaft erklärt wird. Da die aus Rom und Griechenland überlieferten Berichte über Sonnenfinsternisse zumeist sehr unbestimmt lauten und auch gerade so gut auf ungewöhnliche Witterungszustände gedeutet werden können, oft sogar müssen, weil eine Finsterniß überhaupt für die betreffende Zeit und Oertlichkeit ausgeschlossen ist, so kann der Astronom aus ihnen keinen Nutzen für eine Verbesserung der Elemente des Mondlaufes schöpfen. Die altbabylonischen Keilschriften melden dagegen scharf und zuverlässig, wann und wie eine solche wirkliche Verfinsterung der Sonne durch den Mond stattgefunden hat.

Als vorzüglichstes Hilfsmittel für chronologische Forschungen ist das von Prof. F. K. Ginzel (Berlin) herausgegebene Werk zu bezeichnen: „Specieller Kanon der Sonnen- und Mondfinsternisse für das Ländergebiet der klassischen Alterthumswissenschaften und den Zeitraum von 900 v. Chr. bis 600 n. Chr.“ [2]). Auf 15 Karten ist der Verlauf der Finsternisse eingetragen, so daß jeder etwaige Finsternißbericht durch Einsicht der Karten geprüft und, falls er sich zuverlässig erweist, zur Bestimmung des Datums benützt werden kann. Alle in der Litteratur sich findenden Angaben, die sich auf Finsternisse beziehen könnten, sind in einem umfangreichen Anhang vereinigt.

Das Janssen'sche Observatorium auf dem Montblanc (Jahrb. XXIX, 80) hat im Jahre 1900 der Wissenschaft wieder verschiedene wichtige Dienste geleistet[3]). Hansky machte eine neue Bestimmung der Strahlungsconstante der Sonne und erhielt dafür den ziemlich hohen Werth von 3·3 Calorien. Die Luftsäule oberhalb des Montblancgipfels dürfte gegen eine Calorie absorbirt haben, so daß die vollständige Constante jenseits der Erdatmosphäre nicht viel von 4 Cal. abweichen kann. Dieser Werth ist auch von Scheiner (Potsdam) als der wahrschein-

1) Zeitschrift für Assyriologie Bd. 15 S. 178.
2) Berlin 1899.
3) Annuaire du Bureau des Longitudes 1901, Anhang F.

lichste angesehen und zur Berechnung der (effectiven) Sonnentemperatur benützt worden, die sich daraus zu 7000° ergab.

Von Tikhoff wurden neue Aufnahmen des Sonnenspectrums gemacht, um die Schwächung der Sauerstofflinien bei Verringerung der Luftschicht über dem Beobachtungsorte noch genauer zu studiren (Jahrb. XXX, 21).

Den „grünen Strahl“ bei Sonnenaufgang hat Hansky am 4. Sept. sehr schön beobachtet. Die brechbarsten Strahlen des durch die Luftbrechung zerlegten Lichtes der aufgehenden Sonne werden völlig absorbirt; bei feuchter Luft dringt nur das gelbe und rothe Licht zu uns durch. Ist die Atmosphäre sehr trocken, so läßt sie die grünen Strahlen durch und diese sind es, die dann zuerst das Auge des Beobachters treffen.

Eine am 3. Sept. 1900 stattgehabte Bedeckung des Saturn wurde von Hansky bei sehr ruhiger, klarer Luft beobachtet. Die Ränder des Planeten wie des Mondes erschienen sehr scharf. Von einem Schattenbande, wie man es schon einigemale bei Bedeckungen des Jupiter und Saturn längs des Mondrandes auf die Planetenscheiben sich projiciren sah, ein Band, das den Eindruck einer Mondatmosphäre machen könnte, war keine Spur zu sehen. Wahrscheinlich tritt dieser trügerische Streifen, der sich sogar photographisch abgebildet hat, nur bei unruhiger Luft auf.

II.

Physik und Meteorologie.

Mechanik.

Im Laufe der letzten Jahre haben C. Cranz und K. R. Koch eine Reihe von sehr sorgfältigen Untersuchungen über einige wichtiger Fragen aus der Ballistik und die Ursachen der Abweichung der Geschoßbahn von der theoretischen Curve in dankenswerther Weise angestellt. Die ersten beiden Arbeiten [1]) bezogen sich auf die Vibration des Gewehrlaufs. Die Resultate dieser Arbeiten sind zwar physikalisch interessant aber doch nicht von so hervorragender Bedeutung, daß hier ausführlicher darauf eingegangen werden könnte. Es seien daher nur die wichtigsten Resultate gegeben, zumal die Beobachtungsmethode in diesem Jahrbuche (XXVIII, 184) bereits beschrieben ist. Untersucht wurden Mausergewehre vom Typus des Modells 71. Die Frage war zunächst, warum bei freigehaltenem oder eingeklemmten Gewehr die Anfangstangente der Flugbahn nicht mit der Richtung der Seelenaxe zusammenfällt, sondern gegen diese geneigt ist. Diese Abweichung ist auf Vibrationen und Verbiegungen des Laufs zurückzuführen die sich durch photographische Aufnahme mehrerer Laufstellen durch die oben citirte Methode bis auf einige Tausendstel Millimeter genau bestimmen lassen. Die Vibrationen führt auch das eingeklemmte Ende aus und sie sind denen eines einseitig eingeklemmten Stabes sehr ähnlich. Der Lauf schwingt in einen Grundton dessen Schwingungsdauer 0·0363 Secunden beträgt und dem ersten Oberton

1) Abhandlung d. k. bayerisch. Akad. d. Wissensch. II. Kl. Bd. 19 S. 747 u. Bd. 20. 3. Abth. S. 591. 1900.



(Schwingungsdauer 0·0072 Sec.). Für die Abgangsrichtung des Geschosses sind in erster Linie die Obertonschwingungen maßgebend. Der vorderste Punkt, der im Moment das Geschoßaustritts in relativer Ruhe ist, ist der Knotenpunkt des ersten Obertons, welcher nicht im Gewehrring, sondern ziemlich genau an der Stelle liegt, bei welcher ihn ein einseitig eingeklemmter Stab der Theorie nach hat. Er kann durch Aufstreuen von Sand auf einem Kartonstreifen, der auf den Lauf befestigt wird, sichtbar gemacht werden. Je kleiner die Ladung, desto mehr Schwingungen hat der Lauf gemacht, bis das Geschoß in einer anderen Schwingungsphase austritt. Da demnach bei jeder anderen Ladung das Geschoß in einer andern Schwingungsphase austritt, so ist die Abweichung der Geschoßrichtung von der Richtung der Seelenaxe beim Zielen von der Ladung abhängig.

Ferner wurden kleinkaliberige Gewehre untersucht, die theils fest, theils locker eingebettet waren, oder auch eine Aufstellung erfuhren, die möglichst genau der Lage beim freihändigen Schuß entsprach, oder endlich nur bifilar aufgehängt waren. Es traten hier außer dem Grundton noch der erste nnd zweite Oberton auf (der erste Oberton machte 5 mal, der zweite je nach dem Kaliber 13, 19 oder 20 mal so viel Schwingungen als der Grundton). Der Austritt des Geschosses erfolgt beim kleinsten Kaliber (6 mm) kurz vor der Vollendung der ersten Viertelschwingung des ersten auftretenden zweiten Obertons, bei 7 mm Kaliber im ersten Viertel selbst, beim größten Kaliber (8 mm) erst nach Vollendung der ersten Viertelschwingung dieses zweiten Obertons, wenn die erste nach abwärts gerichtete Schwingung des ersten Obertons bereits einsetzt. Die Verbiegung des Gewehrlaufs wird zum Theil durch den Schlagbolzen hervorgerufen, der ebenfalls Schwingungen erzeugt.

Die neueren Untersuchungen [1]) von Cranz und Koch sind hervorgerufen durch eine medicinische Frage. Es zeigt sich nämlich, daß bei blutreichen Körpern oder Gefäßen die Ausschußhaut außerordentlich stark zerrissen ist, und wahrscheinlich vor dem Zerreißen stark ausgebaucht gewesen ist, wie überhaupt die Wunden, namentlich bei den modernen schnell fliegenden Geschossen, einen Charakter annehmen, der direct an Explosionswirkungen

1) Ann. d. Physik Bd. 3. S. 247 1900.

erinnert. Diese letzteren bieten ein physikalisches Interesse, da die Erklärung derselben auf mannigfache Schwierigkeiten gestoßen ist und namentlich der Umstand, daß diese Explosionswirkungen bei geringeren Geschoßgeschwindigkeiten nicht auftreten.

Das benutzte Gewehr hatte ein Kaliber von 6 mm und die Geschwindigkeit des Geschosses übertraf die des Modells 88 um mehr als 100 m. Die oben angeführte photographische Methode war für den Zweck dadurch angepaßt, daß eine Funkenstrecke so aufgestellt war, daß ein Hohlspiegel das Bild des Funkens in der Mitte des photographischen Objectivs entwirft. Vor dem Funken stand ein Blechcylinder mit horizontaler Axe, der an der Einschußseite mit Pergamentpapier, auf der Ausschußseite mit Gummihaut verschlossen und mit Wasser gefüllt war. Dieser erschien auf der Photographie als Silhouette auf hellem Grunde. Im Innern des Gefäßes oder außerhalb stand an passender Stelle in der Geschoßbahn die Auslösevorrichtung für den Funken. Sie bestand aus zwei Drähten, welche in Glasröhren staken. Das Geschoß zertrümmerte die Glasröhren, stellte Contact her und löste den Funken aus. Man konnte den Moment der Funkenauslösung je nach Stellung dieser Vorrichtung beliebig wählen. Es zeigte sich zunächst, daß die am Ausschuß angebrachte Gummihaut völlig in Ruhe blieb bis sie vom Geschoß betroffen wurde. Auch das Gefäß blieb in Ruhe, dagegen drang am Einschuß sofort ein sehr kräftiger Wasserstrahl heraus. Die Ränder der Einschußöffnung sind dabei nach außen, d. h. nach dem Gewehr zu aufgebogen. Nach dem Schuß war das Gefäß aufgerissen und auseinandergebogen. Es hatte ein starker Druck von innen nach außen stattgefunden. Das Wasser wird meterweit nach allen Richtungen, auch nach dem Gewehr zu weggeschleudert.

Der Geschoßabweichung wegen wurde die oben beschriebene Auslösevorrichtung nicht immer getroffen. Letztere wurde daher durch eine 1·5 cm dicke Paraffinplatte mit Stanniolbelegungen ersetzt, die 30 cm im Durchmesser hatte. Erst wenn das Geschoß sich 1 cm hiter der Ausschußhaut befindet, beginnt diese sich auszubauchen. Sie wird von diesem Augenblick an immer stärker aufgetrieben, erhält eine schlauchartige Form, die sich einschnürt, und reißt endlich. Das Gefäß beginnt zu zerspringen, wenn sich das Geschoß etwa 15 cm hinter der Ausschußmembran befindet. Die Wassermasse dringt also zuerst mit Gewalt aus der Ein-

schußhaut nach dem Gewehr zu aus und zwar schon wenn das Geschoß noch im Innern des Gefäßes ist; erst nachdem das Geschoß längst ausgetreten ist, beginnt das Gefäß zu zerspringen.

Das benutzte Gefäß hatte 12·5 cm Durchmesser und 15 cm Länge. Die Verhältnisse gestalteten sich bei anderen Dimensionen und anderen Geschoßgeschwindigkeiten wesentlich anders. Das Gefäß wurde durch ein 1 m langes Rohr von 8 mm Wandstärke und 13·8 cm äußerem Durchmesser ersetzt. Das Rohr war oben 2 cm weit der Länge nach aufgeschlitzt und drei kräftige eiserne Ringe verhinderten ein Aufbiegen. Dieser Schlitz wurde durch einen Holzkeil so verschlossen, daß am Einschuß eine Oeffnung von 4 cm, am Ausschuß von 16 cm Länge verblieb, und der Holzkeil durch 40 Windungen von 1·75 mm dickem Eisendraht am Rohr befestigt. Trotzdem wurde der Holzkeil herausgetrieben. Erst als Flacheisenstücke mit 6 mm dicken Hanfseilen verwendet wurden, widerstand der Verschluß dem Druck. Die Explosion der Wassermenge in diesem Rohre war eine ganz gewaltige, besonders nach dem Gewehr zu. Das Geschoß drang überhaupt nicht durch die ganze Wassermenge hindurch und wurde mehrfach gestaucht und und zerrissen. Die Ausschußmembran riß in verschiedener Weise, je nach der Spannung, die ihr gegeben worden war. War sie sehr stark gespannt, so riß sie längs der Rohrwand, und es bildete sich ein großes kreisförmiges Loch. Die Ausbauchung der Ausschußmembran ging ziemlich langsam vor sich.

Aehnliche Resultate ergaben Pistolenschüsse durch ein 20 cm langes Bleirohr von 5·5 cm äußerem Durchmesser. In die Oberseite waren 6 kleine Löcher gebohrt. Aus diesen Löchern wurden Wasserstrahlen bis an die Zimmerdecke getrieben und die Explosionswirkung war sehr bedeutend. Das Geschoß durchdrang die ganze Wassermenge und kam noch mit ziemlicher Energie aus ihr hervor. Die Ausschußmembran wurde ausgebuchtet und eingeschnürt, und riß an der Einschnürungsstelle ab. Außerdem war sie durchschossen.

Endlich wurden noch mit Wasser gefüllte Schweinsblasen und Kugeln aus feuchtem Thon durchschossen. Auch hier war wieder dieselbe Erscheinung zu beobachten. Die Ein- und Ausschußöffnungen erweitern sich allmählich mehr und mehr durch den Druck der herausgetriebenen Wassermassen und schließlich

platzt die ganze Blase und das Wasser wird nach allen Seiten explosionsartig fortgeschleudert. Dasselbe gilt für die Thonkugel; die Thontheilchen fliegen bis in die entferntesten Ecken.

Zur Erklärung dieser Wirkung ist verschiedenes herangezogen worden, aber viele dieser Erklärungsversuche waren nicht haltbar. Die Temperatur des Geschoßes beim Durchschießen von Wasser, Thon und Blei steigt nicht über 150°. Verdampfungen können also nicht eintreten. Ebenso werden keine Luftmassen mit in die durchschossenen Körper gerissen. Daß weder die Rotation des Geschosses noch Stauchungen desselben die Ursache sind, zeigen Versuche, bei denen die Explosionswirkung auch bei nicht rotirenden und nicht gestauchten Geschossen auftrat.

Auch die Heranziehung des Pascal'schen Satzes vom Bodendruck und der Viscosität zur Erklärung führt zu Widersprüchen.

Schließlich bleiben nur zwei Theorien übrig. Das Geschoß übt einen Stoß auf die Flüssigkeit aus, der sich nach Art einer longitudinalen Schallwelle nach allen Seiten fortpflanzt. Wenn diese mit 1450 m in der Secunde im Wasser fortschreitende Stoßwirkung an die Oberfläche kommt, so wird die äußerste freie Schicht fortgeschleudert, die anderen folgen nach u. s. w. Gegen diese Theorie spricht, daß die Ausschußmembran noch keine Spur von Verbiegung zeigt, selbst wenn das Geschoß bereits in ihrer unmittelbarsten Nähe ist, obwohl die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls viel größer ist, als die Geschoßgeschwindigkeit.

Vielmehr wird das Wasser selbst nach allen Seiten „translatorisch fortbewegt", die durchschossene Masse wird wirklich nach allen Seiten durch die Gewalt des Stoßes fortgeschleudert. Um dies zu erweisen, wurde ein 3 m langes Bleirohr von 4·6 cm lichter Weite so gebogen, daß seine beiden Enden vertical standen. Das eine Ende, welches quer durchschossen wurde stand etwas tiefer und war geschlossen; das andere war offen. Das Rohr war übervoll gefüllt. War die Wirkung auf die Bewegung der Wassermasse selbst zurückzuführen, so mußte um so mehr Zeit vergehen, je länger der vom Wasser zurückzulegende Weg und je größer die Wassermasse selbst war. Es ergab sich, daß die Wasseroberfläche erst dann eine Bewegung zeigte, wenn die Schallwelle die doppelte Rohrlänge durchlaufen haben würde. Das Wasser trat in compacter Form heraus. Dasselbe war der Fall, wenn durch mit

Wasser gefüllte, oben offene Blechbüchsen geschossen wurde; die Wassermasse strömt periodisch aus. Auch wenn der Schuß so gerichtet wurde, daß er einen Theil des Bleirohrs der Länge nach durchsetzte, war keine Spur einer Schallwelle zu bemerken. Auch eine photographische Aufnahme der Oberfläche ergab keine Andeutung einer Schallwelle. Somit wird die Bewegungsenergie des Geschosses auf den durchschossenen Körper übertragen, so daß dieser sich translatorisch fortbewegt. Der Vorgang ist demnach sehr ähnlich demjenigen beim Zerreißen des Körpers durch eine Sprengladung. Im letzten Falle erhalten die Massentheile ihre Beschleunigung durch den Druck der erzeugten Gase, im ersten durch den Stoß des Geschosses.

Die Seitenwirkung ist um so kräftiger, je directer die Uebertragung der kinetischen Energie des Geschosses ist, je mehr Theile des durchschossenen Körpers also direct vom Geschoß getroffen werden. Soll also die Masse möglichst stark explodiren, so muß sie möglichst in der Nähe des Schußkanals angeordnet werden.

Ferner wächst die Stärke der Seitenwirkung um so stärker, je weniger von der Energie des Geschosses zur Ueberwindung von Cohäsionskräften verwendet wird. Die Wirkung ist also gegen Leim oder Holz geringer als gegen Wasser.

Die Seitenwirkung wächst mit Verminderung der äußeren und inneren Reibung des durchschossenen Körpers. Bei Sand ist die explodirende Wirkung gleich Null. Wenn aber der Sand mit Wasser versetzt wird, so tritt die Wirkung wieder mehr und mehr hervor. Das Wasser wirkt wie ein Schmiermittel.

Ist die durchschossene Masse sehr groß, so tritt keine Explosionswirkung mehr auf, sondern es bildet sich eine Höhlung. Der Einschuß ist kraterförmig erweitert, der Rand ist aufgeworfen. Dahinter folgt eine große Höhlung. Der Raum ist mäßig erweitert und verengt sich von hier aus mehr und mehr bis zum Durchmesser des Geschosses.

Die fortgeschleuderten Massen bewegen sich stets nach der Seite, nach welcher der Widerstand einschließlich des Widerstands, der von der Trägheit der Massen selbst herrührt, am kleinsten ist.

Die Absorption von Kohlensäure durch Alkohol bei tiefen Temperaturen bestimmte Ch. Bohr [1]. Er leitete

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 244. 1900.

Kohlensäure durch Alkohol bis dieser gesättigt war und bestimmt dann die im Alkohol enthaltene Kohlensäuremenge dadurch, daß er den Alkohol im Vacuum mit Barytwasser zusammenbringt, die Barytverbindung durch Salzsäure wieder zersetzt und die abgeschiedene Kohlensäuremenge bestimmt. Ferner pumpt er durch eine mit Quecksilberkolben betriebene Pumpe fortgesetzt Kohlensäure durch Alkohol, den er auf 0° erhält. Diesen kühlt er ab und mißt die zu weiterer Absorption in den Apparat tretende Kohlensäuremenge durch eine zweckmäßig construirte Gasuhr. Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Absorptionscoefficienten weichen zwar um 3·7% von einander ab, jedoch hatten die verwendeten Alkohole nicht genau dieselbe Concentration. Die Absorptionscoefficienten betrugen für 99% Alkohol (nach Gewicht) bei 65° 38·41 bis 35·93.

Bohr hat früher[1]) gezeigt, daß sich eine Beziehung zwischen Invasionscoefficienten, Evasionscoefficienten und Absorptionscoefficienten herstellen läßt, nämlich daß das Product der beiden letzten gleich dem ersten ist. Dabei ist unter Invasionscoefficient diejenige Kohlensäuremenge verstanden, welche in einer Minute durch 19 cm Oberfläche eindringt, der Evasionscoefficient ist dann entsprechend die in derselben Zeit durch 19 cm Oberfläche austretende Kohlensäuremenge. Der Evasionscoefficient wurde gleich 0·524 gefunden. Der berechnete Invasionscoefficient war 2·375, der beobachtete 2·59 für 0°.

U. Behn[2]) hat die Dichte der Kohlensäure im festen und flüssigen Zustande bis — 79° bestimmt. Durch starkes Schlagen von Kohlensäureschnee in Hohlcylindern gelang es, leidlich durchsichtige Stücke zu erhalten. Durch Sublimation erhielt er sogar völlig durchsichtige Stücke von 30 bis 50 g Gewicht. Ihre Dichte war 1·56. Schließlich theilte er ein Vacuummantelgefäß durch Auswägen mit Wasser in Cubikcentimeter, füllte es mit Aether, den er mit Kohlensäure gesättigt und etwas unter — 79° abgekühlt hatte. Dessen Gewicht und Volum wurde bestimmt und nun in das Gefäß feste Kohlensäure gebracht, bis sie der Aether eben noch bedeckte. Durch eine zweite Bestimmung von Gewicht und Volum ergab sich die Dichte im Mittel zu 1·53.

1) Wied. Ann. Bd. 68. S. 500. 1899.
2) Ann. d. Physik Bd. 3. S. 733. 1900.

Um die Dichte der flüssigen Kohlensäure zu erhalten, brachte Behn Schwimmer aus Glas von geringem Durchmesser (2 bis 3 mm) und verschiedenem specifischen Gewicht in flüssige Kohlensäure. Die Compressibilität der Schwimmer wurde ermittelt. Die flüssige Kohlensäure mit zwei Schwimmern war an eine Kohlensäurebombe angeschlossen, und der Druck durch ein Manometer gemessen. Durch Regulirung der Temperatur mit gekühltem Alkohol gelang es einen der Schwimmer gerade zum Schweben zu bringen. Es ergaben sich folgende Resultate:

Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
+ 24·3°	0·7202	— 14·7°	1·0051
22·4	0·7395	26·9	1·0626
19·7	0·7740	37·4	1·1054
16·4	0·8061	48·6	1·1503
9·3	0·8661	57·5	1·1809
0·1	0·9255		
0	0·925		

Optik.

H. Wright[1]) hat die Giltigkeit des Lambert'schen Gesetzes für diffuse Reflexion an matten Oberflächen untersucht. Das Gesetz besagt bekanntlich, daß die Beleuchtung eines Flächenelements durch ein anderes proportional dem Cosinus der Neigungswinkel beider Flächen gegen die gemeinsame Verbindungslinie ist. Man hat dies Gesetz vielfach angezweifelt. Lommel und Seeliger haben ein anderes aufgestellt und man war sich nicht klar, ob die gefundenen Abweichungen darauf zurückzuführen waren, daß die Proportionalität mit dem Cosinus des Incidenzwinkels oder mit dem Cosinus des Emanationswinkels nicht richtig sei. Um möglichst vollkommen matte Oberflächen zu haben, preßte er Pulver in Stahlstempeln unter starken Drucken. Die Pulver spiegelten nicht und polarisirten das Licht nicht, ja polarisirtes Licht wird von ihnen sogar depolarisirt. Demgemäß wurde die Lichtintensität mit einem Glan'schen Spectralphotometer untersucht; die untersuchten Substanzen waren verschieden gefärbt.

Es ergab sich, daß das Licht durch die diffuse Reflexion nach beiden Seiten gleichmäßig zerstreut wird. Die Farbe ist beim

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 17. 1900.

Incidenzwinkel von größerem Einfluß als beim Emanationswinkel, der Diffusionscoefficient scheint von der Wellenlänge unabhängig zu sein.

Im Uebrigen hat man einen Unterschied zu machen zwischen der Abhängigkeit vom Emanationswinkel und vom Incidenzwinkel. Für die Emanation gilt das Lambert'sche Gesetz vollständig streng, d. h. die Intensität ist proportional dem Cosinus des Emanationswinkels. Dagegen ist diese Proportionalität für den Incidenzwinkel nicht vorhanden. Das vollständige Lambert'sche Gesetz, das die Cosinus beider Winkel enthält, gilt also nicht. Das Lommel-Seeliger'sche Gesetz ist ebenfalls nicht giltig.

Ein neues Spectroskop, das Stufenspectroskop oder Echelonspectroscop beschreibt Michelson[1]). Er setzt etwa 20 Glasplatten von verschiedener Höhe und gleicher Dicke dicht neben einander, so daß ein treppenförmiger Körper entsteht. Wenn von einem Collimator eine ebene Welle auf den Satz von Glasplatten fällt, so haben je zwei aus zwei benachbarten Stufen der Treppe austretende Wellen einen gleichen aber sehr großen Gangunterschied. Somit erhält man im Fernrohr ein Gitterspectrum sehr hoher Ordnung. Die Platten des Spectroskops hatten Dicken von 7 mm, oder 18 mm, oder 30 mm. Der Apparat zerlegt noch Linien, die $1/200$, $1/500$ und $1/900$ des Abstands der beiden Natriumlinien sind. Das Auflösungsvermögen des Apparats ist also ein sehr hohes.

In einer weiteren Abhandlung wird dann berechnet, welchen Einfluß es hat, wenn das Spectroskop in Wasser gesetzt wird[2]). Die Entfernung der Spectren wächst dabei auf das 3·5 fache, das Auflösungsvermögen nimmt in demselben Verhältniß ab. Aber der Lichtverlust durch Reflexion ist geringer und die Platten brauchen nicht so genau gleich dick zu sein. Daher kann man das frühere Auflösungsvermögen durch Vergrößerung der Plattenzahl wieder herstellen.

Ein Interferenzspectroskop, welches gestattet, Luftschichten von 1 m Dicke bis auf Bruchtheile einer Wellenlänge

1) Proc. of the American Acad. of Arts and Science 35. S. 111. 1899. Refr. Beibl. Bd. 24. S. 457. 1900.

2) Journ. d. phys. (3) 8. S. 305. 1899. Ref. Beibl. 24. S. 458. 1900.

genau herzustellen, wird von Chr. Fabry und A. Perot angegeben [1]). Wenn man nämlich eine Luftschicht zwischen zwei planparallele Glasplatten einschließt und diese mit monochromatischem Lichte beleuchtet, so sieht man im durchfallenden Licht concentrische Interferenzringe. Versilbert man die Glasflächen, welche die Luftschicht einschließen, schwach, so treten die Ringe schärfer hervor. Der Gangunterschied richtet sich nämlich einmal nach der Entfernung der beiden Glasplatten, d. h. nach der Dicke der Luftschicht, andererseits aber nach dem Einfallswinkel. Macht man die Luftschicht dicker, so ziehen sich die Ringe mehr und mehr zusammen, um in der Mitte zu verschwinden.

Ist aber die Lichtquelle nicht ganz monochromatisch, so entstehen zwei Ringsysteme, die sich bei kleinen Abstande der Platten überdecken, bei größeren aber auseinanderdrücken, so daß das der größeren Wellenlänge entsprechende Ringsystem weiter nach dem Mittelpunkte zu verschoben ist. Wenn man die Glasplatten so aufstellt, daß sie eine feine Einstellung zulassen, und die Lichtquelle so wählt, daß sie Strahlen von nur geringer Verschiedenheit der Farbe aussendet, so kann man eine Einstellung finden, bei welcher ein Ring des einen Systems genau in der Mitte zwischen zwei Ringen des anderen Systems liegt. Die Ordnungszahl des betreffenden Ringes gestattet dann das Verhältniß zwischen der Differenz der beiden Weglängen zu berechnen.

Die Lichtquellen sind Geißler'sche Röhren. Es wurde zunächst Thallium ($\lambda = 0{\cdot}5439\,\mu$) untersucht. Bei einer Dicke der Luftschicht von 1·5 mm und der Ordnungszahl 5600 erschien im Innern des glänzenden Ringes ein zweiter, schwächerer. Die Thalliumlinie ist also doppelt, und die schwächere Componente hat größere Wellenlänge. Macht man dagegen die Luftschicht 6·25 mm dick (Ordnungszahl 24 000) so liegt der Ring mit schwächerem Glanze genau in der Mitte des stärker glänzenden. Bei 18 mm dicker Luftschicht zeigt sich auch die stärkere Componente zerlegt. Ebenso ergiebt sich, daß die rothe Cadmiumlinie einfach, die grüne doppelt, die blaue dreifach ist. Die gelben Quecksilberlinien sind doppelt, die grüne ist dreifach.

Um Luftschichten zu messen wurde die Lichtquelle in den Brennpunkt einer Linse gestellt, das austretende parallele Strah-

1) Ann. d. Chim. et de Phys. (7) 16. p. 115. 289. 1899.

lenbündel wurde durch eine zweite Linse auf die Luftschicht concentrirt und durch ein auf unendlich eingestelltes Fernrohr von der anderen Seite her beobachtet. Man sieht dann die Ringe [1]). Man stellt auf zusammenfallende Ringsysteme (Coincidenz) und auf solche Lage der Ringsysteme ein, daß der eine gerade in die Mitte zwischen zwei Ringen des anderen Systems fällt (Discordenz) und kann dann aus verschiedenen Coincidenzen und Discordenzen die Dicke der Luftschift bis auf einen geringen Bruchtheil einer Wellenlänge bestimmen, oder einen bestimmten Plattenabstand mit großer Genauigkeit herstellen. Diese Methode versagt jedoch, wenn die Plattendicke über 5 cm hinausgeht.

Will man größere Plattendicken messen, so stellt man zwei Luftplatten zwischen versilberten Glasplatten hintereinander. Die eine wird doppelt so dick gewählt wie die andere, und die Platten müssen einen sehr kleinen Winkel mit einander bilden. Die Beleuchtung geschieht mit intensivem weißen Licht. Es treten jetzt Interferenzstreifen in Folge davon auf, daß die in der dickeren Platte zweimal reflectirten Strahlen mit den in der dünneren Platte viermal reflectirten interferiren. Der Winkel der beiden Platten ist auf die Lage und Breite der Streifen natürlich von Einfluß. Man kann so zu einer gegebenen Luftplatte eine solche von genau vierfacher Dicke herstellen, durch Wiederholung des Verfahrens eine solche von 16 facher Dicke u. s. w. Somit kann man Luftplatten von 1 m Dicke bis auf Bruchtheile einer Wellenlänge genau herstellen. Die Methode wird wichtig, wenn Maßstäbe geprüft werden sollen, deren Länge in Einheiten von Lichtwellen anzugeben ist.

Da man mit Hilfe der Methode auch die Wellenlängen selbst messen kann, so gewinnt diese an Bedeutung noch mehr. Die Länge der grünen Quecksilberlinie ist nach den Messungen der beiden Physiker 0·54607424 μ, die der beiden gelben 0·57695984 und 0·57906593 μ. Der Fehler beträgt $\pm$ 5 Einheiten der letzten Decimale.

Die Dickenbestimmung dünner Blättchen hat in gewissen Fällen immer noch Schwierigkeiten gemacht. Auf An-

1) Zur Theorie der Erscheinung die zuerst von Haidinger, von Mascart und unabhängig von beiden von Lummer beobachtet wurde, vgl. Wüllner, Experimentalphysik Bd. 4. S. 567 ff. 1899.

regung Wieners hat Cl. H. Sharp[1]) eine neue Methode auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Die bisher bekannten Methoden von Wiener[2]) und Wernicke versagen nämlich, wenn das Blättchen aus Metall besteht, weil dann die Phasenverschiebung bei der Reflexion unbekannt ist, da sie von Metall zu Metall, wie auch mit der Dicke der Schicht sich ändert. Die Methoden versagten, als die Dicke einer Gelatineschicht auf einem Platinspiegel gemessen werden sollte.

Die neue Methode besteht darin, daß man einen Theil der zu messenden Schicht wegwischt und diese Stelle durch eine Mischung von Kolophonium und Burgunder Pech abzugießen sucht. Beide Substanzen werden in gleichen Theilen gemischt. Der Guß erfolgt bei 75°, man läßt abkühlen, wobei das Pechstück, wegen seiner ziemlich großen Zusammenziehung von selbst abplatzt. Wenn man das Stück auf eine Glasplatte preßt und im Natriumlicht beleuchtet, so sieht man zwei Systeme von Interferenzstreifen, die an der Stelle wo der Rand der weggewischten Stelle sich im Kolophonium abgeprägt hat, verschoben sind. Aus der Größe der Verschiebung läßt sich die Dicke der Schicht berechnen.

Die Methode wurde mit Silberblättchen geprüft. Die Silberschicht wurde in Jodsilber verwandelt und die Dicke der Jodsilberschicht bestimmt. Die Dicke der Silberschicht D läßt sich dann aus der Dicke der Jodsilberschicht berechnen nach der Formel

$$D = \frac{A_g\, S_{AgJ}}{AgJ\, S}\, d,$$

wobei Ag das Atomgewicht des Silbers, AgJ die Summe der Atomgewichte von Silber und Jod, S_{Ag} die Dichte von Silber, S_{AgJ} die von Jodsilber bedeutet. Nach Wernicke ist

$$D = 0{\cdot}274\ d.$$

Auch wurde versucht, eine Kolophoniumform von Jodsilber abzunehmen, was zwar schwierig war, weil die Jodsilberschicht häufig abriß, aber doch einigemale gelang.

Die Methode zeigte sich zuverlässig und die Fehler überschritten die Grenze der Beobachtungsfehler nicht.

1) Ann. d. Physik Bd. 3. S. 210. 1900.
2) S. d. Jahrb. Bd. 31. S. 121. 1895.

Bei Gelatineschichten zeigten sich jedoch so erhebliche Abweichungen, daß die Giltigkeit der Methode in Frage gestellt schien. Jedoch ergab sich, daß hier die starke Hygroskopie der Gelatine von erheblichem Einfluß war. Bei niedriger Temperatur nimmt die Gelatine mehr Feuchtigkeit auf und die Schicht wird demgemäß dicker. Die Methode läßt sich aber bis auf 2700 $\mu\mu$ noch verwenden, was durch Messungen erhitzter Schichten nachgewiesen wurde.

Die Erscheinungen des polarisirten Lichts zeigt man nach Umow sehr schön folgendermaßen objectiv [1]). Wenn man in paralleles linear polarisirtes Licht einen Körper einschaltet, der von mehreren reflectirenden Flächen begrenzt ist, so wird dieser das Licht in einen Raum reflectiren, der im Allgemeinen eine Pyramide sein wird, und in diesem Raum von variabler Intensität sein; das Minimum der Intensität wird in den Meridianebenen vorhanden sein, welche das Einfallsloth und die Ebene der Lichtschwingung enthalten. Es ist gleichgiltig, ob der reflectirende Körper groß oder klein ist. Demnach können auch kleine suspendirte Theilchen dieselbe Wirkung hervorbringen. Die in den Lichtweg gestellten Körper spielen daher die Rolle eines Analysators.

Umow ließ linear polarisirtes Licht auf einem Glaskegel fallen, dessen Oeffnung ungefähr 68° beträgt und der mit der Spitze nach dem Polarisator gestellt ist. Er wird auf einen Kork angekittet, der auf einen weißen Schirm geklebt ist. Die Axe des Kegels ist mit der Axe des Lichtbündels parallel. Das polarisirende Licht fällt durch ein kreisrundes Diapraghma, welches gerade auf die Basis des Kegels abgebildet wird. Der Kegel erscheint dann von einem runden Schatten umgeben, diesen umgiebt ein breiter Lichtfleck, der von zwei diametral gegenüberliegenden dunkeln Büscheln durchsetzt ist. Die Richtung dieser Büschel zeigt die Schwingungsrichtung des Lichts an.

Schaltet man eine Quarzplatte ein, welche senkrecht zur Axe geschnitten ist, so erhält man zwei farbige aneinander grenzende Felder. Die Reihenfolge der Farben ist für eine linksdrehende Quarzplatte im Sinne des Uhrzeigers aufgezählt: roth, orange, gelb, grün, blau, violett, purpur, roth, orange, gelb, grün, blau,

---

1) Annalen d. Physik Bd. 2 S. 72. 1900.

violett, purpur. Ein rechts drehender Quarz kehrt die Reihenfolge um. Man erhält eine sehr übersichtliche Darstellung der Drehung der Polarisationsebene.

Wenn ein Babinet'scher Compensator in das Lichtbündel eingeschaltet wird, so erhält man farbige Curven von lemniskatenähnlicher Form. Sie werden durch Reflexion derjenigen Strahlen gebildet, welche beim Austritt aus dem Compensator denselben Schwingungszustand besitzen. Davon überzeugt man sich, wenn man vor den Kegel ein System paralleler Drähte setzt, die den brechenden Kanten der Compensatorkeile parallel sind. Sie liefern dann Schatten, die mit den Contouren der farbigen Curven zusammenfallen.

Wird durch einen Zerstäuber ein Flüssigkeitsstrahl parallel zur Axe in das Lichtbündel gespritzt, so sieht man sehr schöne Farben, wenn man schräg in der Richtung des Strahls blickt. Die Farben machen den Eindruck der Metallreflexion.

Schickt man das polarisirte Lichtbündel senkrecht nach unten in einen mit Flüssigkeit gefüllten Cylinder und trübt die Flüssigkeit, so erhält man eine verticale Lichtsäule, deren Mantel an zwei gegenüberliegenden Stellen dunkel ist. Schaltet man eine senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatte ein, so überzieht sich der Luftcylinder mit verticalen farbigen Streifen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn der Cylinder mit Salmiaknebeln gefüllt wird. Der Versuch stammt von Stokes. Diejenigen welche die Experimente G. Dähnes gesehen haben, werden sich des Versuchs erinnern. Er zeigt noch, daß auf entgegengesetzten Seiten complementäre Farben entstehen, indem er die Flüssigkeitscylinder in einen Winkelspiegel stellt.

Umow hat diesen Versuch dadurch noch hübscher gestaltet, daß er eine Rohrzuckerlösung als Flüssigkeit verwendet. Ohne Quarzplatte erhält man einen spiralig gewundenen dunklen Streifen, wenn das Licht monochromatisch ist. Mit der Quarzplatte werden diese Spiralen farbig bei Verwendung von weißem Licht. Die Reihenfolge der Farben von oben nach unten ist: braun, grau, violett, indigo, blau, grün, gelb, orange, roth, purpurgrau, graugrün. Jede Farbe windet sich in einer Spirale nach unten, die Windungshöhen der einzelnen Farben sind aber verschieden, daher gehen die Windungen verschiedener Spiralen

um so weiter auseinander, je weiter sie nach unten gelangen, und die Erscheinung wird verwaschener.

Lenard[1]) hat eine Untersuchung über die Wirkungen ultravioletten Lichts auf gasförmige Körper veröffentlicht. Wenn man Licht elektrischer Funken durch ein Quarzfenster auf einen Dampfstrahl fallen läßt, so ändert sich das Aussehen des Dampfstrahls. Die sonst nebelige und verwaschene Gestalt des Strahles wird wolkig und besser begrenzt und sein sonst mattes Grau geht in schimmernde Farben oder gar in helles Weiß über. Es ist für die Wirkung unwesentlich, ob der Dampfstrahl und das Dampfrohr (Glasrohr) in dem Lichtbündel sich befinden oder außerhalb desselben, man hat es also nicht mit einer directen Wirkung des Lichts zu thun. War der Dampfstrahl in der Nähe des Fensters, so erfolgte seine Veränderung gleichzeitig mit dem Einsetzen des Funkens, je weiter der Strahl aber vom Fenster weg war, um so später trat die Wirkung ein, und es war jetzt eine Nachdauer der Wirkung zu bemerken. Es schienen also vom Quarzfenster Condensationskerne auszugehen, deren Geschwindigkeit zu 4 bis 10 cm/sec bestimmt wurde.

Als Lichtquelle diente eine Funkenstrecke eines Inductoriums zwischen Zinkdrähten. Zur Unterbrechung wurde der Wehnelt'sche Unterbrecher benutzt. Das Fenster war eine 3 mm dicke Glasplatte von 2 cm Durchmesser. Sie saß luftdicht in einer zur Erde abgeleiteten Zinkplatte.

Eine dünne Glas- oder Glimmerplatte, an beliebiger Stelle an das Fenster angelegt, unterdrückte die Wirkung vollständig, wenn der Funken in mehr als 2 cm Abstand vom Fenster übersprang. Demnach lag auch keine Wirkung des ultravioletten Lichts vor, da dieses auch dann noch ziemlich weit hinter dem Fenster nachzuweisen ist.

Stand die Funkenstrecke dicht (0·2 cm) hinter dem Fenster, so trat die Wirkung so lange momentan auf, als der Dampfstrahl nicht weiter als 2 cm vom Fenster entfernt ist, erst dann erfolgt eine deutliche Verspätung. Wird der Funken mehr und mehr vom Fenster entfernt, so rückt die Strecke der unverspäteten Wirkung mehr und mehr nach dem Fenster zu. Sie betrug, von der Lichtquelle aus gemessen, in allen Fällen etwa 2 cm. Ist die

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 486. 1900

Lichtquelle mehr als 2 cm vom Fenster entfernt, so hört jede Wirkung auf. Demnach wird die Luft in 2 cm Entfernung von der Funkenstrecke als Quelle der Wirkung anzusehen sein.

Engmaschiges Drahtnetz, welches zur Erde abgeleitet ist, stört die Wirkung kaum, ebensowenig Wasser. Durchlässig waren Quarzschichten bis etwa 10 mm Dicke, ferner Steinsalz, Gyps, Flußspat. Hier konnten sogar Platten von 25 mm Dicke verwendet werden. Undurchlässig war Blattaluminium, Seidenpapier, schwarzes Papier, Gelatine, dünnes Celluloid, dünner schwarzer Glimmer, Beryll, Aragonit, Kalkspat. Ebenso undurchlässig war Seifenlösung, Glycerin, Kochsalzlösung. Wasser wurde bei 1·3 mm Schichtendicke undurchlässig.

Trübung der Fenster (Mattschleifen) bewirkt Undurchlässigkeit.

Die Wirkung geht durch das Vacuum. Sie war vorhanden nach Durchgang durch zwei 3 mm dicke Quarzplatten und einen 7 mm dicken luftleeren Raum, bei 3 mm Entfernung des Funkens vom Fenster, Die Wirkung war schon bei 300 mm Quecksilberdruck deutlich. Wasserstoff erwies sich dagegen als durchlässig. Luft absorbirt aber erheblich. Die Luft ruft also ursprünglich die Wirkung hervor, vernichtet sie aber selbst wieder. Die ursprüngliche Wirkung kann nur ultraviolettes Licht kleinster Wellenlänge sein, denn auch dieses wird von den meisten Stoffen verschluckt (Luft eingeschlossen) und nur von Flußspat, Gyps, Wasserstoff durchgelassen.

Es sollte nun versucht werden, die gradlinige Ausbreitung der Strahlen nachzuweisen. Da man zu diesem Zwecke die Wirkung auf größere Entfernungen als bisher erhalten mußte, so wurde zunächst durch eine bessere Primärwickelung die Wirkung auf die fünffache Entfernung ausgedehnt. Ferner wurde die Ansatzstelle des Dampfstrahls in ein gläsernes Rohr verlegt, in welches der Dampfstrahl selbst die zu prüfende Luft durch ein Seitenrohr vom Quarzfenster her ansaugte. Da die Nebelkerne nicht sofort verschwinden, so mußte hier noch eine Wirkung zu verspüren sein. Auch das Quarzfenster wurde dünner gewählt.

Es wurde eine Reihe von Metallen als Funkenelektroden benutzt. Die Entfernungen bis zu welchen die 2 mm langen Funken vom Fenster abgerückt werden konnten, ehe die Wirkung auf den Dampfstrahl ganz verschwand, waren:

Al	Cd	Sn	Pb	Zn	Mg
50	36	27	20	18	12 cm.

Demnach war Aluminium das vortheilhafteste Elektrodenmetall. Die Durchlässigkeit der untersuchten Substanzen blieb für Aluminium dieselbe.

Schattenwerfende Körper bringen die Wirkung nur dann völlig zum verschwinden, wenn ihr Schatten die ganze Fensterfläche bedeckt.

Wenn der Abstand zwischen Aluminiumelektroden und Fenster 20 cm beträgt, so ist der aus dem Fenster austretende Lichtstrahl scharf begrenzt. Bis zu einer Entfernung von 15 cm vom Fenster läßt sich dann beobachten, daß die Wirkung verspätet auftritt, wenn die Mündung des Dampfrohrs sich einige Centimeter seitwärts vom Lichtbündel und außerhalb desselben befindet. Wird der Dampfstrahl näher an das Lichtbündel gebracht, aber ohne daß die Rohrmündung oder der Dampfstrahl oder der ihn umgebende Glasmantel vom Licht getroffen wird, so tritt die Reaction regelmäßig und gleichzeitig mit dem Einsetzen der Funken auf. Wenn man dagegen einen Leuchtgas-, Sauerstoff- oder Luftstrom zwischen Lichtbündel und der Mündung des Dampfstrahls quer an der letzteren vorbeiläßt, so wird die Wirkung ganz abgehalten. Erst wenn das Dampfrohr selbst beleuchtet wird, ist der Luftstrom kein Hinderniß mehr. Die Strahlen gehen also gradlinig aus und erfüllen ihren Weg mit Condensationskernen. Diese können dann aus dem Strahlenbündel herauswandern und mit der Luft fortströmen.

Versuche über Brechung ergaben, daß die wirksamen Strahlen sehr brechbar waren. Es wurde der Funken durch Linsen auf das Fenster abgebildet. Als Linsenmaterial wurden Quarz, Steinsalz und Flußspat benutzt. Am Fenster, wo das Bild entstand, wurde eine Glimmerblende so angebracht, daß nur die Strahlen hindurch gehen konnten, die am Fenster ihre Bildebene hatten. War das sichtbare Bild am Fenster, so blieb die Wirkung aus, und erst wenn das sichtbare Bild weit jenseits des Fensters lag, war die Wirkung vorhanden. Die Linse bewirkte, daß man mit der Funkenstrecke erheblich weiter vom Fenster weggehen konnte, ohne die Wirkung zu zerstören. Durch Messung von Bildabstand und Objectabstand wurde die Brennweite und aus dieser der Brechungsindex bestimmt. Der Spectralbereich der Wirkung

beginnt nahe dort, wo die vorhandenen Dispersionsmessungen im Ultraviolett enden. Die Wirkung beginnt bei $\lambda = 0\cdot00019$ und endet bei $\lambda = 0\cdot00016$, weil dann die wirksamen Strahlen von der rund 28 cm langen Luftstrecke absorbirt werden. Wasserstoff oder ein theilweises Vacuum läßt jedoch noch bei $\lambda = 0\cdot00014$ keine merkliche Absorption erkennen. Dies stimmt mit Schumanns Ergebnissen[1]).

Das seitliche Rohr durch welches der Dampf die Luft ansaugte, war luftdicht mit einer Kammer verbunden, in die das Quarzfenster eingesetzt war. So konnte man beliebige Gase durch diese Kammer leiten, in der sie der Durchstrahlung ausgesetzt wurden um dann vom Dampfstrahl angesogen zu werden, auf den sie dann ihre Wirkung ausübten. Die Geschwindigkeit der Gase war so gering gewählt, daß sie den Dampfstrahl nicht störte.

Nahezu gleich wirksam waren Luft, Sauerstoff und Kohlensäure, wenig wirksam war Leuchtgas, bei Wasserstoff fehlte jede Wirkung. Die Gase waren durch Watte filtrirt. Wasserstoff absorbirt die Strahlen nicht, konnte also nicht sehr wirksam sein, Erst bei 1 mm Abstand der Funken vom Fenster war kräftige Wirkung vorhanden.

In Luft dauert die Wirkung lange an. Es konnten sogar 30 Sekunden zwischen Bestrahlung und Wirkung verstreichen.

Die Strahlen entluden, dem Hallwachseffect entsprechend negativ geladene Platten. Aber auch positiv geladene wurden entladen und durch besondere Versuche wurde gezeigt, daß diese Entladung nicht von der auf dem Schirm gebundenen negativen Ladung herrührte. Auch war die Natur der bestrahlten geladenen Fläche ohne Einfluß, wie sie es dem Hallwachseffect entsprechend hätte sein müssen. Eine dünne Leuchtgasschicht, oder eine nur 0·03 mm dicke Glimmerplatte verhinderte die Entladung gänzlich. Funken anderer Metalle als Aluminium erwiesen sich ebenfalls als wirksam. Dagegen nahm eine unelektrische Platte keine Ladung an.

Daß diese Wirkung darauf zurückzuführen ist, daß die Luft leitend wird, bewies folgender Versuch. Das Quarzfenster war an das Ende eines 28 cm langen Glasrohrs gesetzt, an dessen

1) S. d. Jahrb. Bd. 30. S. 124. 1894.

anderem Ende das zu untersuchende Gas eintritt. Dieses strömt dem Fenster zu und tritt dicht vor diesem durch ein Fenster wieder aus und strömt durch den Zwischenraum zweier axialen Messingcylinder, welche die beiden Belege eines elektrischen Condensators bilden. Wenn der Aluminiumfunken nicht weiter als 10 cm vom Fenster entfernt ist, so nimmt die Ladung des Condensators deutlich ab. Ein Glimmerblatt oder eine 5 mm dicke Leuchtgasschicht zerstören die Wirkung vollständig. Ebenso blieb die Wirkung aus wenn das Gas im Rohrsystem ruhte. Positive und negative Ladungen verhalten sich gleich. Schneller strömendes Gas wirkte stärker. Die Zeit, welche das Gas brauchte, um aus dem Bestrahlungsrohre in den Condensator zu gelangen, betrug 0·06 bis 0·14 Secunden. Das Gas scheint seine Leitfähigkeit sehr schnell zu verlieren, denn, wenn auch nur ein Stück des vom Condensator zum Elektroskop führenden Drahtes in das Lichtbündel tauchte, so wurde die Wirkung erheblich verstärkt.

Eine starke Ozonbildung außerhalb des vollkommen dichten Fensters wurde durch den Geruch und auf chemischem Wege nachgewiesen.

Außer den elektrischen Funken erwieß sich als wirksam das elektrische Bogenlicht. Die Wirkung ging von der leuchtenden Luft aus.

Daß auch Sonnenlicht elektrisch entladende Strahlen aussendet, hat Lenard in den Alpen (auf der Kreuzspitze und im Oetzthal) beobachtet. Auch hier wurden positiv geladene Körper entladen.

In einer zweiten Mittheilung Lenards über diesen Gegenstand [1]) wird zunächst gefunden, daß die positive Ladung erheblich rascher verschwindet als die negative. Neben ein schwach konisches Strahlenbündel wird ein Stück Messingdrahtnetz so aufgestellt, daß es überall mindestens 4 cm vom Strahlenbündel entfernt ist. Ist das Netz positiv geladen, so ist das Zusammenfallen der Elektroskopblättchen ohne Weiteres zu beobachten, bei negativer Ladung gehört aufmerksame Beobachtung dazu, um die Wirkung wahrzunehmen. Ein Luftstrom, der quer gegen das Netz hingeblasen wird, verstärkt die Wirkung. Das unelektrische Netz lädt sich nicht. Ein Leuchtgasstrom quer durch das Lichtbündel ge-

1) Ann. d. Physik Bd. 3. S. 298. 1900.

blasen oder Glimmer hoben die Wirkung auf. Die Natur der elektrisirten Fläche war ohne Einfluß, der Abstand des Netzes von der Platte war erst dann von Einfluß, wenn er 10 cm überschritt. Eine Steinsalzlinse wirkte, allerdings unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, ebenso wie Quarz.

Der Vorgang ist aufzufassen als ein Hinströmen entgegengesetzter Elektricität von Luft zum Leiter. Ein Luftstrom zum Leiter verstärkt die Wirkung, ein solcher vom Leiter weg schwächt sie. Der Leiter treibt die gleichnamig geladenen Lufttheilchen zu den Körpern der Umgebung und ist im Stande diese zu laden. Also sondert das Licht positive und negative Träger in der Luft. Beide Sorten haben aber verschiedene Geschwindigkeit. Die positiven Träger folgen den Kräften des elektrischen Feldes kaum und bleiben größtentheils in der Luft. Um dies zu beobachten, wurde eine Messingkugel an einen Seidenfaden in einen aus Draht und Leinenfäden hergestellten Käfig aufgehängt. Um reinen Hallwachseffekt auszuschließen, waren Käfig und Kugel mit Seifenlösung bestrichen. Der Käfig ist zur Erde abgeleitet, die Kugel enthält eine Ladung von 2270 Volt. Der Käfig ist außerdem mit einem Elektroskop verbunden. Wird der Käfig durchstrahlt, so sammelt sich langsam Ladung auf ihm, und dies dauert nach Aufhören der Belichtung noch 10 Sec. fort. Die Ladung ist stets negativ, gleichviel ob die Kugel positiv oder negativ geladen war. Bläst man einen breiten kräftigen Luftstrom durch den Käfig, so wächst die entstehende negative Ladung auf dem Käfig und wächst nach Aufhören der Belichtung nicht mehr weiter an. Die Luft strömt offenbar mit positiver Ladung aus dem Käfig. Aehnliches Verhalten zeigte eine Platte, deren Ladung durch ein mit Mikroskop abgelesenes Elektroskop beobachtet wurde. Auch hier war Nachwirkung vorhanden, wenn der Luftstrom fehlte. In einem abgeschlossenen durchstrahlten Raum werden positiv und negativ geladene Körper gleich schnell entladen.

Frische Luft ist wirksamer als Luft, die der Bestrahlung schon ausgesetzt war.

Ein kleines aus Leinenfäden hergestelltes Netz war positiv geladen, ein größeres stand ihm in 5 cm Abstand gegenüber und war an Erde gelegt. In der Richtung vom kleineren zum größeren Netz wurde ein Luftstrom durchgeblasen. Es ergab sich bei wechselnder Geschwindigkeit des Luftstroms und einer Bestrahlung

des Zwischenraums zwischen beiden Netzen von 10 Secunden Dauer folgendes Resultat:

Geschwindigkeit der Luft m/sec.	Elektricitätsverlust in 10 Sec. Volt.	Geschwindigkeit der Luft m/sec.	Elektricitätsverlust in 10 Sec. Volt.
0	58	1·16	9
0·29	42	1·30	0
0·46	36	1·46	0
0·79	15	2·10	0
1·02	11		

Die Verluste und die Geschwindigkeiten stehen hier in nahezu linearer Beziehung bis zur Geschwindigkeit von 1·30 m/sec. Demnach ist die relative Geschwindigkeit der negativ geladenen Träger zu den Netzen gleich der Differenz ihrer Wanderungsgeschwindigkeit und der Luftgeschwindigkeit. Auch eine graphische Darstellung führte zum Verluste 0 bei 1·30 m/sec. Geschwindigkeit. Wenn man annimmt, daß die Trägergeschwindigkeit proportional zur Kraft wächst, so ergiebt sich die für 1 Volt/cm geltende Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Theile zu 3·13 cm/sec. Für positive Träger ergiebt sich beim Gefälle von 1 Volt/cm nur eine Wanderungsgeschwindigkeit von 0·0015 cm/sec. Die Durchlässigkeit verschiedener Gase für die wirksamen Strahlen war die gleiche wie bei der Nebelkernbildung. Auf die theoretische Seite kann hier nicht eingegangen werden. Jedenfalls absorbirt die Luft die wirksamen Strahlen. Eine Einwirkung des Staubs war nach verschiedenen Versuchen unwahrscheinlich.

Dagegen änderte ein Dampfstrahl, der zwischen Fenster und geladener Platte durchgeblasen wurde, die Wirkung nicht merklich. Die durch ultraviolettes Licht erzeugten Nebelkerne sind daher mit den Trägern negativer Elektricität nicht identisch. Dies bewiesen noch mehrere andere Versuche.

Man hat es also mit vier verschiedenen Producten des Lichts in der durchstrahlten Luft zu thun: 1) Träger negativer Elektricität, welche geladene Atome oder Moleküle zu sein scheinen, 2) Träger positiver Elektricität von größeren Dimensionen, 3) Nebelkerne, welche unelektrisch sind und 4) Ozon.

Wärmelehre.

Nach F. Osmond ändert Stahl eine Reihe seiner physikalischen Eigenschaften bei tiefen Tempera-

turen[1]). Der untersuchte Stahl besaß 0·59% Kohlenstoff, 5·9% Mangan und 3·77% Nickel. Es wurde ein Stäbchen von 38 mm Länge und 11·945 g Gewicht hergestellt. Dieses Stäbchen wird von einem Elektromagneten noch nicht getragen, selbst wenn 5·5 Amp durch denselben geschickt werden. Der Ausschlag, den es im Magnetometer hervorruft, beträgt 4·1 mm, das relative Gewicht des Stahls bei 17° ist 7·848. Wenn dagegen das Stäbchen 5 Minuten lang in flüssige Luft getaucht wird, so wird es stark magnetisch. Man muß es mit 1 kg belasten, wenn es von den Polen desselben Elektromagneten wie früher abreißen soll, der Scalenausschlag im Magnetometer beträgt 104 mm und sein relatives Gewicht ist jetzt 7·624. Diesen magnetischen Zustand behält der Stahl bis 650°.

Ueber tiefe Temperaturen liegen eine ganze Reihe von Versuchen von Behn vor. Zunächst sei hier eine Bestimmung der Sublimationswärme der Kohlensäure und der Verdampfungswärme der flüssigen Luft erwähnt[2]). Wenn man die mittlere specifische Wärme eines Metalls zwischen + 18° und — 79° und zwischen + 18° und — 186° kennt, so sind die beiden Größen aus der Menge der verdampften Kohlensäure oder Luft zu bestimmen die man auffängt, wenn das Metall von Zimmertemperatur in feste Kohlensäure oder flüssige Luft getaucht wird. Die flüssige Luft befindet sich in einem Vacuumgefäß (Weinhold'sches Gefäß), welches seinerseits wiederum in einem Weinhold'schen Gefäß steht. Das erste Gefäß ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein Glasrohr mit einem Dreiwegehahn, welcher nach Belieben mit einem Meßcylinder oder mit einem Gasometer verbunden werden kann. Durch die andere Durchbohrung ist ein Glasrohr gesteckt, das dicht unter dem Stöpsel endigt. Es enthält am oberen Ende den Metallcylinder der an einem Seidenfaden hängt, welcher um einen zweiten Gummipfropfen gewickelt ist, der das Rohr oben verschließt. Um den Cylinder am vorzeitigen Herunterfallen zu verhindern, ist der Seidenfaden in einem kurzen Gummischlauch mit einem Quetschhahn festgeklemmt. Zunächst wird der Dreiwegehahn auf Ver-

1) Compt. Rend. Bd. 128. S. 1395. 1899.
2) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 270. 1900.

bindung mit dem Meßcylinder gestellt und ein stationärer Zustand abgewartet, bei dem das in einer Minute verdampfte Luftvolum möglichst constant war. Dann wird der Hahn auf Verbindung mit dem Gasometer gestellt und der Metallcylinder herabgelassen. Ist die stürmische Gasentwickelung vorüber, so dreht man den Hahn wieder auf Verbindung mit dem Meßcylinder und wartet wieder stationären Zustand ab, welcher die völlige Abkühlung des Metalls anzeigt. Das Wasser, welches den Gasometer oder den Meßcylinder absperrte, war mit Luft bezw. Kohlensäure gesättigt. Folgende Tabelle giebt einen Versuch mit flüssiger Luft wieder:

Aluminiumcylinder 16·38 g. 16° Gasometerwasser: 13·5°.
Beginn der Beobachtung $10^h\ 56^m$.

$10^h\ 57^m$	12 ccm
58^m	14 ccm
59^m	14 ccm

Hahn gedreht auf Verbindung mit dem Gasometer

$11^h\ 0^m$, 1^m, 2^m	8265 ccm

Hahn auf Verbindung mit dem Meßcylinder zurückgedreht.

$11^h\ 3^m$	34 ccm
4^m	20 ccm
5^m	14 ccm
6^m	13 ccm

Das infolge der Erwärmung durch den Meßcylinder verdampfte Luftvolum betrug

$$8256 - 3 \cdot 14 + 20 + 6 = 8249 \text{ ccm.} = 7860 \text{ ccm bei } 0^0.$$

Die Verdampfungswärme ist: zugeführte Wärme durch Gewicht des verdampften Sauerstoffs (Sauerstoff mit 7% Stickstoff) bei 199° (+ 16° bis — 183°) Abkühlung

$$16{\cdot}38,\ 0{\cdot}173,\ 199 : 7870,\ 0{\cdot}001416 = 50{\cdot}7 \text{ Cal.}$$

Im Mittel ergab sich die Verdampfungswärme der Luft gleich 50·8 Calorien.

Für Kohlensäure erhielt Behn 142·4 Cal. im Mittel. Die Kohlensäure wurde mit Alkohol gemischt um möglichst gute Berührung herzustellen.

Mit Hilfe dieser Zahlen ist man unter Zuhilfenahme der

mechanischen Wärmetheorie im Stande, die specifischen Gewichte von Luft und Kohlensäure beim Siedepunkt resp. Sublimationspunkt und Atmosphärendruck, also im Zustand des gesättigten Dampfes zu berechnen. Es ergab sich für Luft (bei 93% Sauerstoff und 7% Stickstoff) das specifische Gewicht 0·00280, für Kohlensäure 0·00237.

Die specifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen waren vorher durch eine Reihe von Untersuchungen gemessen worden[1]. Es war hier die Mischungsmethode verwendet worden. Die Metalle, die untersucht wurden, wurden in einem Probierglas 90 Minuten lang in flüssiger Luft oder in einer Mischung von fester Kohlensäure und festem Alkohol abgekühlt, dann rasch herausgezogen und in ein Thermometer geworfen. Die Temperatur der Bäder wurde mit einem Thermoelement gemessen. Es ergab sich folgende Tabelle:

Mittlere specifische Wärmen für verschiedene Temperaturgebiete.

	+ 100° bis + 18°	+ 18° bis — 79°	+ 18° bis — 186°	— 79° bis — 186°
Pb („pur") . . .	0·0310	0·0300	0.0296	0·0291
Pt (100% Pt). .	0·0324	0·0311	0·0293	0·0277
Ir (99·8% Ir 0·15% Pt) . .	0·0323	0·0303	0·0282	0·0263
Pd (99·9% Pd 0·05% Pt) . .	0·059	0·0567	0·0528	0·0491
Cu (0·5%Sb u. Ag)	0·094	0·0883	0·0796	0·0716
Ni (98% Ni) . .	0·109	0·0983	0·0857	0·0721
Fe (0·5% C) . .	0·113	0·0999	0·0853	0·0721
Al (1% andere Metalle) . . .	0·22	0·195	0·173	0·153.

Mittlere Atomwärmen.

	Atomgewichte	+ 100° bis + 18°	+ 18° bis — 79°	— 79° bis — 186°
Pb	207	6·4	6·2	6·0
Pt	196	6·3	6·1	5·4

1) Wied. Ann. Bd. 66. S. 237. 1893 u. Ann. d. Physik Bd. 1. S. 257. 1900.

Mittlere Atomwärmen.

	Atomgewicht	+ 100° bis + 18°	+ 18° bis — 79°	— 79° bis — 186°
Ir	193	6·2	5·8	5·1
Pd	106	6·3	6·0	5·2
Cu	63·4	6·0	5·6	4·5
Ni	58·6	6·4	5·8	4·3
Fe	56·0	6·3	5·6	4·0
Al	27·2	6·0	5·4	4·2

Die specifische Wärme nimmt also mit der Temperatur ab und zwar am stärksten bei den Metallen mit großer specifischer Wärme.

Ferner hat Behn Graphit, Antimon, Zinn, Cadmium, Silber, Zink und Magnesium, sowie die Legirungen Sn_6Pb, $SnPb$, $SnPb_6$ untersucht. Die Methode war bis auf unerhebliche Abweichungen die frühere. Es ergaben sich folgende Werthe:

Mittlere specifische Wärmen.

	+ 100° bis + 18°	+ 18° bis — 79°	+ 18° bis — 186°	— 79° bis — 186°
Sb (Spuren As) .	0·050	0·0484	0·0472	0·0462
Sn (chemisch rein)	0·055	0·0518	0·0501	0·0486
Cd (Spuren von Fe u. Zn) . . .	0·056	0·0537	0·0517	0·0498
Ag (chemisch rein)	0·056	0·0544	0·0519	0·0496
Zn (chemisch rein)	0·094	0·0893	0·0842	0·0798
Mg (etwas Fe) .	0·25	0·233	0·210	0·189
C (Alebert Graph.)	0·197	0·141	0·160	0·075.

Mittlere specifische Wärmen.

	+ 18° bis — 79°	+ 18° bis — 186°
Messing (1·2% Sn 0·44% Pb . .	0·0873	0·0806
Pb Sn	0·0389	0·0374
Pb_6Sn	0·0323	0·0313
$PbSn_6$	0·0475	0·0450

Mittlere Atomwärmen.

	Atom-gewicht	+ 100° bis + 18°	+ 18° bis — 79°	— 79° bis — 186°
Sb	120	6·0	5·8	5·5
Sn.	118·5	6·5	6·1	5·8
Cd.	112	6·3	6·0	5·6
Ag	107·9	6·0	5·9	5·4
Zn	65·4	6·1	5·8	5·2
Mg	24·4	6·1	5·7	4·6
C	12·0	2·4	1·7	0·9

Schließlich ist noch für alle Metalle die specifische Wärme bei den Temperaturen 18°, 0°, — 79° und — 186° berechnet werden.

	+ 18°	0°	— 79°	— 186°
Pb . . .	0·0305	0·0303	0·0296	0·0288
Pt . . .	0·0321	0·0318	0·0297	0·0259
Ir. . . .	0·0312	0·0812	0·0287	0·0237
Sb . . .	0·0494	0·0490	0·0474	0·0450
Sn . . .	0·0535	0·0528	0·0502	0·0471
Cd . . .	0·0550	0·0546	0·0520	0·0473
Ag . . .	(0·0556)0·0555	(0·0553)0·0552	0·0576	0·0459
Pd . . .	(0·0585)0·0582	(0·0581)0·0577	0·0539	0·0433
Zn . . .	0·0918	0·0908	0·0849	0·0727
Cu . . .	(0·0922)0·0916	(0.0913)0·0907	0·0822	0·0588
Ni . . .	0·1053	0·1034 [1])	0·0888	0·0572
Fe . . .	0·1087	0·1060	0·0888	0·0525
Al . . .	(0·2106)0·2125	(0·2053)0·2075	0·177	0·126
Mg . . .	0·2348	0·2320	0·209	0·146
C	0·1730	0·1610	0·111	0·041

Die eingeklammerten Zahlen geben Werthe, die von den von Behn berechneten abweichen, weil sie durch Interpolationsformeln, die nur über 0° gelten, gefunden worden sind. Aus diesen und den von Behn berechneten sind dann die Mittelwerthe durch graphische Interpolation berechnet worden, die hinter den eingeklammerten Werthen stehen.

Bemerkenswerth ist die überaus niedrige specifische Wärme des Graphit bei — 186°. Die Atomwärme beträgt hier nur

1) Im Original steht 0·0034, ich vermuthe einen Druckfehler.

noch 0·486, also weniger als 1/10 ihres Werthes bei hohen Temperaturen.

Eine kurze Erklärung wird von Behn hinzugefügt; sie beruht auf der periodischen Veränderlichkeit der Atomvolume und auf Anschauungen von Richarz über die Abweichungen der Elemente vom Dulong und Petit'schen Gesetz. Es muß hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase bei tiefen Temperaturen hat O. Eckerlein [1]) Untersuchungen angestellt. Sie schließen sich an frühere Untersuchungen von Winkelmann an und sind nach dessen Methode ausgeführt [2]). Als Thermometerflüssigkeit wurde Petroläther benutzt, das Thermometer wurde in das Centrum zweier verschiedener kugelförmiger Hüllen gebracht, und die Zeit der Abkühlung beobachtet. Da die Wärmestrahlung für die verschieden großen Kugeln dieselbe ist, so fällt sie aus der Rechnung heraus. Aus der Zeit der Abkühlung läßt sich die Wärmeleitungsfähigkeit berechnen.

Um das Petrolätherthermometer aichen und seine Wärmeverluste bestimmen zu können, mußte seine Dichte und seine specifische Wärme bei den tiefen Temperaturen ermittelt werden.

Die erste wurde bis zu — 77° durch Bestimmung mit einer sehr feinen Mohr'schen Wage, für sehr tiefe Temperaturen durch Ausmessung in calibrirten Glasgefäßen gefunden. Es ergab sich für die wahre Dichte die Formel

$$d = 0{\cdot}6444 - 0{\cdot}000472\,t + 0{\cdot}0000024\,t^2$$

Petroläther als Thermometerflüssigkeit haben übrigens schon Holborn und Wien [3]) und nach ihnen Kohlrausch [4]) vorgeschlagen. Die Substanz wird bei tiefen Temperaturen zähe.

Die specifische Wärme wurde nach der Mischungsmethode in ähnlicher Weise wie von Behn ermittelt, der Petroläther war dabei in vergoldete Messinggefäße eingeschlossen. Es mußte also auch die specifische Wärme des Messings bestimmt werden, ebenso war für die folgenden Untersuchungen die Kenntniß der specifischen Wärmen des Glases nothwendig. Es ergab sich

für Glas $c = 0{\cdot}1614 + 0{\cdot}000763\,t + 0{\cdot}00000294\,t^2$

1) Ann. d. Physik Bd. 3 S. 120. 1900.
2) Ueber diese Methode siehe d. Jahrb. Bd. 33 S. 155. 1897.
3) Wied. Ann. Bd. 59. S. 226. 1896.
4) Ebendas. Bd. 60. S. 468. 1897.

für Messing $c = 0{\cdot}0890 + 0{\cdot}000316\,t + 0{\cdot}00000103\,t^2$
für Petroläther $c = 0{\cdot}4194 - 0{\cdot}000395\,t - 0{\cdot}00000143\,t^2$

Hier muß auffallen, daß die specifische Wärme des Petroläthers mit abnehmender Temperatur zunimmt. Dies hängt mit der großen Volumänderung des Petroläthers zusammen. Er besitzt bei -186^0 nur $^4/_5$ des Volums bei 0^0 und $^3/_4$ des Volums bei $+30^0$.

Es wurde nun zunächst die Scala des Thermometers berechnet. Nachdem dies geschehen war, wurden die zu untersuchenden Gase in die kugelförmige Hülle geleitet und den tiefen Temperaturen ausgesetzt. Als Temperaturbäder wurde eine Mischung von Kohlensäureschnee und Aether, sowie flüssige Luft benutzt. Die Abkühlungszeiten die für den Abfall um möglichst gleiche Temperaturstrecken nöthig waren, wurden bestimmt und daraus die Mitteltemperaturen und die für diese giltigen Wärmleitungsvermögen berechnet. Die Versuche wurden außerdem für verschiedene Dicken angestellt.

Es ergab sich für atmosphärische Luft das Wärmeleitungsvermögen:

$$k_{-59} = 0{\cdot}00003678 \frac{g}{cm\ sec}$$

$$k_{-149{\cdot}5} = 0{\cdot}00002146 \frac{g}{cm\ sec}$$

$$k_0 = 0{\cdot}00004677 \frac{g}{cm\ sec}$$

Der Temperaturcoefficient γ, der den Zusammenhang der verschiedenen Wärmeleitungsvermögen durch die Gleichung

$$\frac{k_T}{kt} = \frac{k_0(1 + \gamma T)}{k_0(1 + \gamma t)}$$

bestimmt, war

$$\gamma = 0{\cdot}00362.$$

Dieser Werth entspricht der Maxwell'schen Theorie. Die Bestimmungen stießen hier auf Schwierigkeiten.

Für Wasserstoff ergab sich

$$k_{-59} = 0{\cdot}0002393 \frac{g}{cm\ sec}$$

$$k_{-150} = 0{\cdot}0001175 \frac{g}{cm\,sec}$$

$$k_0 = 0{\cdot}0003186 \frac{g}{cm\,sec}$$

$$\gamma = 0{\cdot}00422.$$

Dieser Werth ist größer als der von der Maxwell'schen Theorie geforderte.

Für Kohlensäure wurde erhalten

$$k_{-50{\cdot}5} = 0{\cdot}00002824 \frac{g}{cm\,sec}$$

$$k_{-73{\cdot}5} = 0{\cdot}00002546 \frac{g}{cm\,sec}$$

$$k_0 = 0{\cdot}00003434 \frac{g}{cm\,sec}$$

$$\gamma = 0{\cdot}00352.$$

Der Werth von γ entspricht der Maxwell'schen Theorie.

Der Werth von k_0 für Luft ist kleiner als alle bisher bestimmten Werthe. Dieselben Werthe für Wasserstoff und Kohlensäure schließen sich dagegen den bisherigen Beobachtungen sehr gut an.

Für das Verhältniß von k_0 eines Gases zu k_0 für Luft, verlangt die Theorie den Werth 7·1. Es ergab sich aber

für 0^0 $\frac{k \text{ Wasserst.}}{k \text{ Luft}} = 6{\cdot}8$

für -59^0 $\frac{k \text{ Wasserst.}}{k \text{ Luft}} = 6{\cdot}6$

für -150^0 $\frac{k \text{ Wasserst.}}{k \text{ Luft}} = 5{\cdot}6$

Was die Temperaturcoefficienten angeht, so bestätigen die Versuche die Maxwell'sche Theorie, d. h. die Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit proportional der absoluten Temperatur im Intervall von 0 bis -180^0 für Luft und Kohlensäure gut, für Wasserstoff angenähert. Dagegen haben Grätz und Winkelmann Aenderungen dieser Größe nach der Theorie von Clausius gefunden. Demnach ändert sich die Wärmeleitungsfähigkeit unterhalb 0^0 nach der Theorie von Maxwell, oberhalb 0^0 nach

der Theorie von Clausius, oder mit anderen Worten, die Wärmeleitungsfähigkeit ändert sich überhaupt nicht linear mit der Temperatur, wie die beiden Theorien es erfordern.

Elektricität.

Statische Elektriciät. — An die soeben besprochenen Untersuchungen schließt sich unmittelbar an eine Arbeit von H. Ebert und B. A. Hoffmann über Elektricitätserregung in flüssiger Luft[1]). Wenn man nämlich ein an einen Seidenfaden befestigtes Stück Metall in flüssige Luft hängt und es nach einiger Zeit herauszieht, so zeigt es sich stark negativ geladen. Auch Siegellack, Glas, Holz, Gummi nehmen diese Ladung an. Die Ladung tritt am stärksten auf, wenn die Luft stark siedet, aber auch in einer Weinhold'schen Flasche, also schwachsiedende, Luft ruft den Effect hervor. Die Spannungen betrugen mehrere Hundert Volt, daher kann wohl von einem Voltaeffect nicht die Rede sein. Daß die Dampfbildung selbst die Ursache nicht ist, hat schon Faraday nachgewiesen, auch ist trockene Luft, wie er nachwies, nicht im Stande Elektricität zu erzeugen. Die flüssige Luft ist aber äußerst trocken. Daß ferner auch die Bereifung nicht Ursache ist, wird auch schon von Faraday wahrscheinlich gemacht, von den Verfassern wird es durch besondere Versuche nachgewiesen. Um auch zu untersuchen, ob nicht vielleicht die Reibung der Eisschicht des abgekühlten und stark mit Reif überzogenen Körpers am Knopf des Elektroskops die Ladung des letzteren herbeigeführt habe, und überhaupt die Ursache der Elektrisirung im Vorhandensein des Eises zu suchen sei, wurden die Versuche mit absolut trockner Luft angestellt. Die flüssige Luft und das Elektroskop befanden sich in einem Exsiccator, der evacuirt werden konnte. Durch Glasröhren, die durch Stopfbüchsen gingen, konnten die Körper in die flüssige Luft getaucht, wieder herausgezogen und dem Elektroskop genähert werden. Der Apparat stand 8 Tage lang evacuirt. Dann wurde durch ein mit Hahn verschließbares Trichterrohr Luft in das dafür bestimmte Gefäß gegossen und die absiedende Luft durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Abzugsrohr nach außen abgeführt. Der Versuch gelang ohne Weiteres, obwohl keine Spur von Be-

1) Ann. d. Physik Bd. 3. S. 706. 1900.

reifung eintrat. Demnach war die Elektricitätserregung in der flüssigen Luft selbst zu suchen. Die Luft wurde jetzt erst durch ein in dem erwähnten Trichterrohr befindliches Filter von allen Beimengungen befreit. Jetzt gab die Luft keine Spur von Erregung. Auch wenn trockener Kohlensäureschnee der Luft zugesetzt wurde, blieb die Elektrisirung aus. Als man jedoch durch Anhauchen der flüssigen Luft Eis in ihr ansammelte, trat sofort die Erscheinung wieder auf. Die Elektrisirung trat wieder ein. Demnach wird durch Reibung der in der flüssigen Luft vorhandenen Eistheilchen der eingetauchte Körper negativ, das Eis positiv elektrisch. Die festen Reste, die im Luftgefäß zurückbleiben, wenn alle flüssige Luft verdampft ist, sind in der That stark positiv elektrisch, gleichviel ob die Luft in Glas, Gummi oder Siegellack abgedampft wird. Diese Rückstände bestehen zum größten Theil aus Wasser. Daß Eis beim Reiben mit anderen Körpern positiv elektrisch wird, hat übrigens schon Sohncke[1]), allerdings nicht bis zu so tiefen Temperaturen, nachgewiesen. Die geriebenen Körper zeigen keinen nennenswerthen Unterschied der Ladung. Elfenbein und Federkiel waren nur wenig erregbar.

Taucht man einen zum Elektroskop führenden Draht in die flüssige Luft, so erhält man keinen Ausschlag, da reibender und geriebener Körper neben einander liegen.

Ebert und Hoffmann construirten eine kleine Elektrisirmaschine. In eine Glasröhre von 1 cm lichter Weite und 10 cm Länge war ein zusammengerolltes amalgamirtes Kupferdrahtnetz von 5 cm Länge eingeschoben. Diese Röhre war in einer zweiten angebracht, die mit flüssiger Luft zur Kühlung des inneren Rohrs gefüllt werden konnte. Das innere Glasrohr war am unteren Ende dünn ausgezogen, um der hineingegossenen Luft Abfluß zu verschaffen. Das Drahtnetz war durch einen isolirten Draht mit einem Elektroskop verbunden. Goß man flüssige Luft durch das innere Rohr, so trat eine dauernde Ladung des Drahtnetzes ein.

Die Untersuchungen sind für die Meteorologie von großer Wichtigkeit. Daß bei Schneetreiben heftige elektrische Erregungen der Telegraphendrähte auftreten ist bekannt, ebenso dürfte die starke Ladung von Felsen bei Schneestürmen hier ihre Erklärung

---

1) S. dies. Jahrb. Bd. 22. S. 234. 1886 u. Bd. 23. S. 178. 1887.

finden. Die höchsten Luftschichten sind bei großer trockener Winterkälte stark positiv geladen, was wohl eine Folge der positiven Ladungen des Eises der Cirrusschichten und der aufsteigenden Luftströme ist. Die Eisnädelchen reiben sich am mitgeführten Staub.

Zur Prüfung von Exner's Theorie der Luftelektricität[1]) hat Schwalbe[2]) neue Versuche veröffentlicht. Sie sollen hauptsächlich Untersuchungen Pellat's widerlegen, welcher gefunden hatte, daß der Wasserdampf thatsächlich Elektricität mit sich führt und daß ein mit Wasser gefülltes Schälchen die Elektricität rascher verliert, als ein trockenes. Schwalbe stellte eine Schale isolirt auf, lud sie positiv oder negativ und maß den Elektricitätsverlust. Es ergab sich zunächst, daß die Art der Ladung keinen Einfluß hat. Ebenso ergab sich kein Unterschied zwischen gefüllter und leerer Schale. Es konnte sogar der Elektricitätsverlust bei leerer Schale etwas kleiner sein, als bei gefüllter. Diese Resultate würden also gegen die Exner'sche Theorie sprechen.

Ferner haben sich Elster und Geitel[3]) mit dem Problem der atmosphärischen Elektricität beschäftigt. Der Elektricitätsverlust eines isolirt in der freien Atmosphäre aufgestellten Körpers ist vom Zustand der Luft abhängig. Die Gegenwart von Nebel und anderen Trübungen wirkt stets vermindernd auf die Zerstreuung der Elektricität, oder neblige Luft leitet schlechter als reine. Bei ausnahmsweise reiner Luft ist die Zerstreuung am größten, sie kann im Tieflande auf etwa das Zehnfache des bei Nebel gemessenen Werthes steigen. Ein Einfluß der absoluten Feuchtigkeit innerhalb der in der Natur gegebenen Grenzen scheint nicht feststellbar zu sein. Die Unterschiede im Grade der Zerstreuung, je nachdem der Körper positiv oder negativ geladen ist, sind im Tieflande unerheblich.

In der reineren Luft der Gebirge erfuhr die Zerstreuung eine deutliche Zunahme. Dabei zeigte sich aber ein merkwürdiger Umstand. Während auf der Sohle von Hochthälern wie in Zermatt, die Beträge der Zerstreuung für positive und negative

1) Siehe darüber dies. Jahrb. Bd. 33. S. 175. 1897.
2) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 194. 1900.
3) Physik. Zeitschr. Bd. 1. S. 245. 1900; Referat. Beibl. Bd. 24. S. 591 u. S. 852. 1900.

Ladungen unter sich gleich und mehr als doppelt so groß als die Zahlen für Wolffenbüttel gefunden wurden, ergiebt sich auf Bergspitzen der Verlust negativer Elektricität stets größer als der für positive. Trat im Gebirge Nebel ein, so nahm auch stets die Zerstreuung sofort bis zu äußerst kleinen Werthen ab.

Diese Thatsachen erklären sich auf Grund der Jonentheorie. Die normale atmosphärische Luft enthält hiernach positive und negative Jonen in etwa gleicher Menge. Ein positiv geladener Leiter zieht die negativen, ein negativ geladener die positiven Jonen an und wird durch Berührung mit ihnen allmählich entladen. Ist die Luft rein, so finden die Jonen, abgesehen von Reibungswiderständen, kein Hinderniß in ihrer Bewegung, ist sie nebelhaltig, so sind sie zum Theil oder vollständig an die feinen Wassertröpfchen gebunden als deren Condensationskerne sie gewirkt haben, oder denen sie begegnet sind. Ihre Masse ist dadurch ungemein vergrößert, ihre Beweglichkeit so gut wie aufgehoben.

Im elektrischen Kraftfelde der Erde erfahren die freien Jonen eine theilweise Scheidung, um die Bergspitzen in denen die Dichtigkeit der negativen Elektricität am größten ist, sammeln sich vorzugsweise die positiven Jonen an. Hieraus erklärt sich, daß dort der Verlust negativer Ladungen am größten ist.

Künstlich kann man die Erscheinungen folgendermaßen hervorbringen. In einen Glasballon, der etwas Wasser enthält, wird eine mit einem Elektrometer verbundene Elektrode und eine Erdleitung angebracht. Durch ein Stück eingeführtes Uranpecherz ertheilt man der Luft des Ballons ein gewisses Leitungsvermögen. Man erkennt dies daran, daß eine dem Elektrometer mitgetheilte Ladung continuirlich von der Elektrode zur Erde abfließt. Wird die Luft im Ballon durch Expansion zur Nebelbildung gebracht, so beobachtet man eine sofortige Hemmung der Entladung, die wieder in alter Weise fortschreitet, sobald man den Nebel durch Compression zum Verschwinden bringt.

Verschiedene Untersuchungen von J. J. Thomsen, Zeleny, Wilson u. A. haben gezeigt, daß unter Einwirkung gleicher elektrischer Kräfte die negativen Jonen eine größere Geschwindigkeit annehmen als die positiven. Vielleicht besitzen sie eine kleinere Masse als die anderen. Streicht nun ionisirte Luft über einen unelektrischen Körper hin, so werden ein positives und ein negatives Jon, die sich in gleicher Lage zu dem Leiter befinden, in dem

durch ihre eigene Ladung inducirten Felde zwar gleiche Anziehung gegen diesen erfahren, da aber die Masse des negativen Ion kleiner als die des positiven ist, so wird es in gleicher Zeit eine größere Strecke gegen den Leiter zurücklegen, also seine Ladung schon an ihn abgegeben haben können, während das langsamer wandernde positive Ion durch den Luftstrom fortgeblasen wird. Hiernach wird ein von ionisirter Luft umgebener Leiter sich von selbst negativ laden, bis das durch diese Ladung erregte Feld den Unterschied der Beweglichkeit der Ionen ausgleicht. Also muß der allseitig von ionisirter Luft umgebene Leiter sich negativ laden. Die Nebelbildung in negativ ionisirter Luft geht übrigens leichter vor sich als die in positiv ionisirter.

Ein Vacuumelektroskop beschreibt H. Pflaum[1]). Es ist bisher nicht beobachtet worden, daß im hohen Vacuum elektrostatische Wirkungen eintreten. Ein Elektroskop im absoluten Vacuum herzustellen ist nun Pflaum nach sehr erheblichen Schwierigkeiten gelungen. Er selbst hat allerdings so viel Mißerfolge gehabt, daß er die Sache Müller-Unkel in Braunschweig übergab. Auch dieser hat erhebliche Schwierigkeiten gehabt. Diese bestanden vornehmlich darin, daß die elektrostatische Wirkung im Vacuum so stark ist, daß sie die Elektroskopblättchen gefährdet oder vernichtet.

Das Elektroskop besaß die Gestalt einer Birne von etwa 12 cm Länge. Der Knopf besteht aus einer hohlen Aluminiumkugel, die auf einen starken in Glas eingeschmolzenen Aluminiumdrahte aufsitzt. Dieser geht in eine flache Lamelle über und trägt die Pendelblättchen aus starker Aluminiumfolie. Im unteren Theile der Glasbirne befinden sich zwei eingeschmolzene Platindrähte, die nur 0·4 mm von einander abstehen.

Schaltet man den Apparat parallel zu einer 30—40 cm langen Funkenstrecke eines Inductoriums, so bleibt er völlig dunkel, die Entladungen nehmen ihren Weg durch die 100 mal längere Luftstrecke. Die Pendelblättchen werden dabei so heftig angezogen und abgestoßen, daß man die Entladungen nur wenige Secunden einwirken lassen darf, um die Blättchen vor Beschädigungen zu schützen. Steigert man die Länge der Funkenstrecke, so tritt schließlich schwache Gasfluorescenz ein. Demnach sind

---

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 290. 1900.

immer noch Spuren von Luft am Glas. Steigert man das Vacuum noch mehr, so fallen die Blättchen der Intensität der elektrostatischen Wirkung sofort zum Opfer.

Nähert man den Knopf einem elektrisirten Körper, so werden die Blättchen mit der gleichnamigen Elektricität abgestoßen. Entfernt man den Körper, so fallen die Blättchen augenblicklich wieder zusammen, um gleich darauf mit entgegengesetzter Ladung wieder auseinanderzugehen. Die Influenzelektricität zweiter Art, die zuerst in dem Blättchen hervorgerufen wurde, strahlt offenbar sehr schnell durch die Spitzen der Blättchen aus, die Lamelle ist dann mit Influenzelektricität erster Art geladen und theilt diese den Blättchen mit.

Der Apparat ist außerordentlich empfindlich gegen Ladungen der Glaswand, die sich stundenlang halten können und namentlich auftreten, wenn die Außenwand feucht ist.

Ladet man das Elektroskop auf die gewöhnliche Art, so sind die Blättchen sehr leicht auf eine Divergenz von 180° zu bringen.

Wenn man in der Nähe des Apparats elektrische Schwingungen erregt, so gerathen die Blättchen in lebhafte Vibration. Gehen die Schwingungen von einem Inductorium oder von einer Teslaspule aus, so tritt allmählich eine Dauerladung ein. Bei Verwendung des Inductoriums ist die Ladung je nach der Richtung des Oeffnungsfunkens wechselsweise positiv oder negativ. Bei Anwendung der Teslaspule ist die Ladung negativ, wenn die Entfernung vom Transformatorpole gering ist (bei Pflaum nicht über 4 cm), andernfalls ist die Ladung stets positiv. Dies stimmt mit Untersuchungen von E. H. Cook[1]).

Die Uebertragung elektrischer Wirkungen geht ohne jedes Leuchten vor sich.

Pflaum[2]) hat früher beobachtet, daß eine am einen Platindraht durchgebrannte Glühlampe so lebhafte Schwingungen des Fadens zeigte, daß sie einen kräftigen Ton hören ließ. Dies erklärt Pflaum jetzt dadurch, daß die mit der secundären Spule des Teslatransformators verbundene Lampe die negative Elektricität gegen die Glaswand ausstrahlte und der Faden selbst negativ geladen war. Bei der Entladung strahlte die negative Elektricität

1) Phil. Mag. Bd. 47. S. 40. 1899.

2) Correspondenzbl. d. naturwiss. Vereins zu Riga. Bd. 41. S. 113. 1898. Ref. Beibl. Bd. 23. S. 265. 1899.



allmählich in die äußere Luft. Da die Ladung jedesmal nur 1 bis 2 Secunden, die Entladung aber bis zu einer halben Minute andauerte, so ist das Vacuum in viel höherem Grade durchstrahlbar als die Luft. Ob diese Erklärung richtig ist, mag dahin gestellt bleiben.

Ueber Ausstrahlung statischer Elektricität aus Spitzen hat Sieveking[1]) Versuche angestellt. Schon Himstedt hat beobachtet, daß bei Hochfrequenzströmen verschiedene Mengen positiver und negativer Elektricität ausgestrahlt werden. Dies wurde für statische Ladungen ebenfalls näher untersucht.

Es wurde der eine Pol einer Wimshurst-Maschine zur Erde abgeleitet, der andere mit einer Batterie Leydener Flaschen verbunden. Die äußere Belegung der Batterie liegt ebenfalls an Erde, die innere ist mit einem Siemens'schen elektrostatischen Voltmeter und mit der Spitze verbunden. Dieser gegenüber steht eine polirte Messingscheibe, welche mit einem Glimmercondensator verbunden ist. Die Spannung, die diesem Condensator ertheilt wird, wird gemessen. Um die Spitze auf constantes Potential zu bringen, wurde die Batterie höher geladen als nothwendig war und der Ueberschuß durch ein System von Hilfsspitzen abgesaugt.

Für die aus Spitzen ausgestrahlte Elektricitätsmenge liegen zwei empirische Formeln vor. Bezeichnet V das Potential bei der die Spitze strahlt, M das kleinste Potential bei der sie zu strahlen beginnt, C und a Constanten, so ist die ausgestrahlte Elektricitätsmenge nach Warburg

$$E = CV(V - M)$$

nach Röntgen dagegen

$$E = a(V - M)$$

Es ergab sich zunächst, daß in allen Fällen die negative Elektricität bei niedrigerem Potential auszustrahlen beginnt als die positive und auch in größerer Menge überstrahlt. Außerdem ist das Minimumpotential von der Entfernung der Spitze von der Platte, gegen welche ausgestrahlt wird, abhängig und zwar nimmt es bei kleinen Abständen stärker zu als bei großen.

Wurden die Beobachtungen mit den beiden Formeln verglichen, so ergab sich eine gute Uebereinstimmung mit der Röntgen'schen Formel im Intervall von 2000 bis 3200 Volt für

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 299. 1900.

negative Elektricität, für positive zwischen 2600 und 4400 Volt. Für höhere Spannung gilt die Warburg'sche Formel.

Ist nur ein einziger Leiter im Felde, so ist der Uebergang zu demselben nur wenig abhängig von seiner Stellung zur Spitzenaxe. Die positive Elektricität zeigt aber eine stärker ausgeprägte Strahlung in der Axe der Spitze als die negative.

Untersucht man verschiedene Gase, in denen die Ausstrahlung stattfindet, so lassen sie sich hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Ausstrahlnng negativer Elektricität zu begünstigen, in eine Reihe ordnen, in der Sauerstoff und Kohlensäure den ersten bezw. den letzten Platz einnehmen.

Zur Herstellung elektrischer Staubfiguren empfiehlt K. Burker ein Dreipulvergemisch [1]). Um die Figuren zu erhalten, ließ er Funken eines kleinen Inductoriums auf dünnes Messingblech, welches mit Asphaltlack überzogen war, überschlagen. Das Pulver wurde in folgender Weise hergestellt. Man mischt 1 Volumtheil Carmin (ein Auszug aus Cochenille) mit 5 Volumtheilen Schwefelblumen, zerreibt dies gut und fügt dann 3 Volumtheile Lykopodium hinzu. Eine andere Reihenfolge der Mischung macht die Figuren um vieles undeutlicher. Ebenso wird das Pulver nicht brauchbar sein, wenn nur zwei der Substanzen gemischt werden. Ein sicheres Kriterium dafür, daß das Pulver gut ist, erhält man, wenn ein geriebener positiv elektrischer Glasstab dem Pulver genähert wird und dieser nur Carmin, ein negativer Hartgummistab aber nur Lykopodium und Schwefel anzieht. Schon beim Aufstreuen müssen die positiven Funken intensive rothe Kreise erzeugen und ebenso die negativen Funken hellgelbe Kreise hervorrufen.

Ein Durchstäuben der Mischung durch Leinwand oder andere Stoffe ist nicht erforderlich. Die Theilchen werden also nicht durch Reibung mit der Leinwand geladen, auch die Reibung der Pulverkörner in der Luft spielt keine Rolle, denn directes Auftragen des Pulvers auf die Lackschicht liefert ebenfalls die Figuren. Vielmehr ist die innere Reibung der einzelnen Theilchen die Ursache der Ladung.

Um über die Art der Ladung der einzelnen Bestandtheile Aufschluß zu erhalten, wurde ein geriebener Glasstab dem

1) Ann. d. Physik Bd. 1 S. 474. 1900.

Carminpulver allein genähert. Die Theilchen wurden zuerst lebhaft angezogen, dann ebenso abgestoßen und begannen lebhaft zu tanzen. Eine geringe Menge feinen Carminstaubes blieb am Glasstabe dauernd hängen. Dasselbe ergab sich bei Annäherung eines geriebenen Hartgummistabes.

Lykopodium dagegen blieb an beiden Stäben haften, obwohl auch hier die äußersten Theilchen geradezu abgeschossen wurden.

Schwefel verhielt sich beiden Stäben gegenüber völlig indifferent. In allen Fällen war es gleichgiltig, ob die Pulver vorher durch Leinwand gestäubt waren oder nicht.

Gemische von Carmin + Lykopodium, Carmin + Schwefel, Lykopodium + Schwefel in den oben angegebenen Verhältnissen wurden von beiden Stäben in der Hauptsache angezogen, also hier auch der Schwefel, der sonst indifferent gewesen war. Klopft man den Stab über einer Bunsenflamme ab, so sieht man in ihr die blauen Schwefelflämmchen aufleuchten und riecht die schweflige Säure.

Demnach scheint bei diesen Zweipulvergemischen gar keine Ladung aufzutreten. Streut man sie auf die elektrischen Figuren, so haften sie nicht getrennt, sondern in der Farbe des Gemisches. Der Schwefel wird wohl von den andern Pulvern einfach mitgerissen.

Wurden die drei Pulver gemischt, so trat sofort Ladung auf. Das Lykopodium spielt dabei die wesentliche Rolle. Denn die Gemische Ultramarin + Schwefel, Zinnober + Schwefel, Schweinfurter Grün + Schwefel, Mennige + Schwefel lassen keine Farbendifferenzen erkennen, wenn sie auf die Ladungen gestäubt werden. Fügt man aber Lykopodium hinzu, so erhält man viel bessere Differenzirungen.

Das Gemisch Ultramarin—Schwefel—Lykopodium färbt dabei die positiven Figuren gelb—blau—gelb, die negativen blau—gelb—blau; Zinnober—Schwefel—Lykopodium die positiven Figuren gelb—roth—gelb, die negativen roth—gelb—roth; Schweinfurter Grün—Schwefel—Lykopodium die positiven Figuren gelb—roth—gelb, die negativen roth—gelb—roth. Das Schwefel-Lykopodiumpulver färbt also in der Hauptsache, wie bei reinen Lichtenberg'schen Figuren besonders schön zu constatiren ist, die negative Ladung, ist also selbst positiv elektrisch, der typische

Farbstoff deckt stets die positive Ladung, ist also selbst negativ elektrisch.

Bei dem bekannten Villarsy'schen Gemisch Mennige + Schwefel sind die positiven Figuren gelb, also vom Schwefel gefärbt, die negativen roth, also von der Mennige gefärbt. Schwefel ist negativ, Mennige positiv. Fügt man Lykopodium hinzu, so kehrt sich das Verhältniß sofort um, Mennige wird negativ, Schwefel-Lykopodium positiv.

Lichtenberg'sche Figuren erhält man sehr schön auf einem 1/2 cm dicken Schellackkuchen, wenn eine mit dem einen Pol der Influenzmaschine verbundene Kugelelektrode aufgesetzt wurde, die andere mit dem Kuchenblech in leitender Verbindung stand.

Verband man in derselben Weise ein mit Asphaltlack überzogenes Blech mit der Influenzmaschine, so erhielt man sehr schöne Staubfiguren von ringförmigem Aussehen.

Dieses Dreipulvergemisch zeigt also erstens die Farbendifferenzen viel ausgeprägter, es zeichnet sodann viel schärfer, besonders weil es sich von allen Stellen, wo es nicht haften soll, leicht durch abklopfen entfernen läßt und endlich ist es viel empfindlicher als das Villarsy'sche Gemisch.

Ueber Funkenpotentiale in festen und tropfbar flüssigen Dielektricis wurden von J. E. Almy[1]) Untersuchungen angestellt. Er ließ entweder von Spitzen oder von Kugeln Funken auf ebene Elektroden unter Zwischenschaltung fester Körper überspringen und maß die Potentiale, bei welchen die Körper eben durchschlagen wurden. Diesem letzteren Zweck diente ein von Kaufmann construirtes, wohl noch nicht beschriebenes Elektrometer. Seine Construction ist eine Modification des Thomson'schen absoluten Schutzringelektrometers. Bei der Anordnung des Versuchs war die Kugel bezw. die Spitze in eine Mischung von Wachs und Kolophonium eingebettet und berührte den zu durchschlagenden Körper. Ein Tropfen Oel, der zwischen Körper und Elektrode angebracht war, verhinderte Büschelentladungen oder Glimmentladungen.

Zuerst wurden Versuche mit Mikroskopdeckgläschen angestellt. Es zeigte sich bei Anwendung einer Spitze als Elektrode, daß eine etwas größere Potentialdifferenz nöthig ist, um die Platte

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 510. 1900.

zu durchschlagen, wenn die Spitze negativ geladen war, als bei positiver Ladung. Die Differenz ist klein, die Versuche sind nicht sehr genau. Die Ladung geschah mit einer Influenzmaschine von Voß, deren einer Pol zur Erde abgeleitet war. Die Aenderung des Potentials erfolgte dadurch, daß dem nicht abgeleiteten Pol eine Spitze genähert oder von ihm entfernt werden konnte.

Der Funkenpotential ist größer bei Verwendung einer Kugel, als bei Verwendung einer Spitze. Bei ersterer war kein Unterschied zwischen positiver und negativer Ladung zu bemerken. Auch die Temperatur hatte keinen Einfluß.

Dagegen ist das Funkenpotential größer, wenn ein constantes Potential langsam gesteigert wird, als wenn die Oscillationsweite eines oscillirenden Potentials allmählich erhöht wird. Die Oscillationen wurden dadurch erzeugt, daß eine Funkenstrecke parallel zu dem Funkenapparat, in welchem die Glasplatte durchschlagen werden sollte, geschaltet wurde. Bei allmählicher Vergrößerung der Funkenstrecke wurde schließlich die Platte durchschlagen. Das Potential bei dem dies stattfand war immer kleiner, als wenn constante Potentiale verwendet wurden.

Die Beobachtungen wurden auf verschiedene Glassorten ausgedehnt. Es waren dies alles Jenenser Gläser. Außerdem ergab sich noch für Glimmer ein relativ sehr hohes Funkenpotential.

Nur für constante Potentiale wurden untersucht Jenenser Gläser verschiedener Dicke. Der Quotient Funkenpotential: Dicke des Glases nimmt mit wachsender Dicke ab.

Ferner erstreckte sich die Untersuchung auf Glimmer, Quarz, Paraffin und Ebonit. Bei letzterem versagte die Methode, weil die Platten nicht dünn genug hergestellt werden konnten.

Bei Flüssigkeiten besteht die Schwierigkeit, dieselben staubfrei zu machen. Sie wurden durch eine poröse Zelle filtrirt. Aber der Funken selbst bildete feste Bestandtheile (Kohlenstoff) in der Flüssigkeit, welche störten. Nach jedem Funkenübergang mußte der ganze Apparat auseinandergenommen, neu gereinigt und die Elektrodenkugeln frisch polirt werden.

Untersucht wurden Xylol, Terpentinöl, Petroleum, Benzol. Bei kleinerem Kugelradius war das Funkenpotential größer.

Im Ganzen ergab sich folgende Tabelle:

Substanz	Schlagweite in cm	Entladungs-potential in C-G-S Einheiten	Elektrische Festigkeit[1] C-G-S	Funkenpotential für Schlagweite von 0·1 cm in C-G-S Einheiten
Glas I	0·041	58·6	1440	83·5
	0·220	133·0	645	
Glas IV	0·149	118·0	800	—
Glas V.	0·076	127·0	1710	—
Glas VI	0.041	110·0	2710	—
Glas XI	0·041	138·0	3410	—
Glimmer . . .	0·0032	70·3	22000	1890
	0.006	124·0	20060	
Quarz: Schnitt ⊥ zur opt. Axe .	0·02	77·5	3870	—
‖ " " "	0·02	101·0	5050	—
Paraffin . . .	0·0156	72·7	4660	375
	0·0359	145·0	4030	
Ebonit.	0·015	> 140	> 9000	—
Terpentinöl .	0.0184	46·0	2520	161
	0·066	112·0	1730	
Petroleum . .	0·026	72·0	2800	212
	0·052	121·0	2370	
Xylol	0·024	72·0	3020	174
	0·0675	131·5	2005	
Benzol	0·045	98·5	2225	194 (?)
	0·054	114·8	2170	

Die Gläser waren folgendermaßen zusammengesetzt.

Procentgehalt.

Glas	As_2O_3	BaO	B_2O_3	CaO	K_2O	Mn_2O_3	Na_2O	PbO	SiO_2	ZnO
I („709“)	0·4	—	—	—	—	0·06	17·0	—	70·54	12·0
IV(„1722“)	0·4	5	—	—	—	0·06	17·0	2·6	69·54	5·3
V („512“)	0·3	—	2·5	—	15	0·04	5·0	—	70·37	13·5
VI(„1675“)	0·3	—	2·6	4·5	16	0·08	6·0	2·9	67·62	—
XI(„1766“)	0·2	3	—	—	8	0·10	4·5	36·6	48·2	—

Adolf Orgler hat Funkenpotentiale in Gasen[2]) bestimmt. Die soeben erwähnte „elektrische Festigkeit“ ist nämlich

---

1) Unter „Elektrischer Festigkeit“ wird nach Maxwell der Werth der elektrischen Intensität verstanden, welche in einem Dielektrikum bestehen kann, ohne daß Funkenentladung stattfindet.

2) Ann. d. Phys. Bd. 1. S. 159. 1900.

bei Gasen keine nur von der Natur desselben abhängige Constante, sondern sie ist auch noch mit dem Zustand des Gases veränderlich. Maxwell definirt die elektrische Festigkeit des Gases als den Maximalbetrag derjenigen elektromotorischen Kraft, welche in ihm wirken kann, ohne daß Entladung erfolgt. Sie nimmt bei allen Gasen mit abnehmender Funkenstrecke erst langsam, dann sehr schnell zu und erreicht für sehr kleine Funkenstrecken außerordentlich große Werthe. Baille und Paschen nehmen das Funkenpotential selbst als Maß für die elektrische Festigkeit der durchschlagenen Gasschicht und nennen das Verhältniß dieser Spannung zu derjenigen, welche unter übrigens gleichen Bedingungen den Funken in Luft erzeugt, die spezifische elektrische Festigkeit. Auch diese Größe wächst mit abnehmender Funkenstrecke für Wasserstoff und Kohlensäure. Fernerhin ist sie auch vom Druck des Gases abhängig. Sie nimmt bei Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit wechselndem Druck ab. Es handelte sich also darum, eine wirklich charakteristische, nur von der Natur des Gases abhängige Größe zu finden, die man als Maß der elektrischen Festigkeit ansehen kann Gleichzeitig ergaben sich eine Reihe anderer Resultate nebenbei.

Die Versuche wurden mit einem gewöhnlichen Funkenmikrometer angestellt, welches unter die Luftpumpenglocke gesetzt werden konnte. Als Elektricitätsquelle diente eine Wimshurstmaschine. Die Potentialdifferenz wurde mit einem Righi'schen Spiegelelektrometer gemessen.

Die von Warburg[1]) beobachtete Verzögerung der Entladung mußte beseitigt werden, da sie in manchen Gasen, z. B. Kohlensäure, die Beobachtung fast unmöglich machte. Die Kathode wurde daher belichtet. Einige dabei angestellte Messungen bestätigten die Resultate von Warburg vollständig.

Es wurden nun Curven construirt, die die Abhängigkeit des Funkenpotentials von der Funkenstrecke zeigten. Diese Curven sind nach der Abscissenaxe schwach convex und haben alle die Eigenthümlichkeit, daß sie nicht durch den Nullpunkt gehen. Dieser Umstand hat in erster Linie zur Definition einer brauchbaren elektrischen Festigkeit geführt. Da die Curven nicht nach dem Nullpunkt hingehen, so muß selbst bei unendlich dünnen Gasschichten

1) S. d. Jahrb. Bd. 33. S. 170 ff. 1897.

zwischen den Elektroden noch eine endliche Spannung zum Funkenübergang vorhanden sein. Da die unendlich dünne Gasschicht keinen merklichen Widerstand mehr bieten kann, so muß beim Uebergang der Elektricität vom Metall in Gas oder umgekehrt ein Widerstand zu überwinden sein. Demnach besteht die Potentialdifferenz A, welche in einem bestimmten Gase von bestimmtem Zustand einen Funken von angegebener Länge hervorbringt aus zwei Theilen:

$$A = a + \alpha.$$

Der Theil α dient zur Ueberwindung des Uebergangswiderstandes zwischen Metall und Gas, wogegen der Theil a zur Durchbrechung der Gasschicht aufgewendet wird. Natürlich kann nur der letzte Theil allein ein Maß für die elektrische Festigkeit des Gases sein.

Die Potentialdifferenz, welche unter übrigens gleichen Umständen den Funken in Luft hervorruft, sei dann entsprechend

$$B = b + \beta.$$

Hierbei ist b ein Maß für die Festigkeit der durchbrochenen Luftschicht. Dann ist der Quotient

$$\frac{a}{b} = k$$

die spezifische elektrische Festigkeit des Gases bezogen auf Luft.

Berücksichtigt man, daß bei der außerordentlich schwachen Krümmung der Curven die Differentiale durch die Differenzen benachbarter Werthe ersetzt werden können, und daß der Uebergangswiderstand vom Metall nach dem Gas von der Schlagweite unabhängig ist, so ergiebt sich

$$k = \frac{A_2 - A_1}{B_2 - B_1}.$$

Dabei muß auch k von der Schlagweite unabhängig sein. Daß dies der Fall ist, und daß auch keine Abhängigkeit vom Druck besteht, zeigt folgende Tabelle (siehe S. 146).

Wenn k hier auch noch nicht vollkommen constant erscheint, so ist es doch weder eine Function der Schlagweite noch des Druckes. Dieses k ist also die gesuchte Größe.

k für Kohlensäure.

Druck	Funkenlänge 0·04	0·06	0·08	0·10	0·20	0·30	0·40	0·50 cm
75 cm	0·846	0·848	0·846	0·850	0·876	0·896	0·914	
65 „	0·908	0·884	0·883	0·874	0·861	0·865	0·908	
55 „	0·886	0·870	0·878	0·883	0·875	0·888	0·915	
45 „	0·865	0·880	0·854	0·871	0·883	0·881	0·917	
35 „	0·909	0·910	0·910	0·872	0·886	0·886	0·896.	
25 „	0·913	0·920	0·896	0·886	0·903	0·910	0·914	
15 „	—	0·904	0·900	0·888	0·896	0·920	0·909	
10 „	—	0·907	0·906	0·902	0·910	0·920	0·903	
6 „	—	—	—	0·866	0·892	0·886	0·910	
4 „	—	—	—	0·886	0·901	0·908	0·911.	

Elektrische Ströme. — Eine Methode zur Aufzeichnung elektrischer Ströme beschreibt Grützner[1]. Die Methode besteht im Wesentlichen darin, daß man feuchtes Jodkaliumkleisterpapier auf einen rotirenden Metallcylinder auflegt und gegen dieses zwei Platinelektroden mit schwacher Federspannung andrückt, durch welche der Strom zugeführt wird. Je nach der Richtung des Stroms wird bald die eine, bald die andere Elektrode Jod ausscheiden, die ausgeschiedene Jodmenge wird innerhalb gewisser Grenzen der Stromstärke proportional sein, sodaß man nicht nur die Richtung des Stroms erkennen, sondern ungefähr auch seine Stärke beurtheilen kann. Das Jod wird bekanntlich immer unter der Anode frei. Außerdem wird man Zeitmarken anbringen müssen, um die Schnelligkeit der Stromumkehr messen zu können. Daß die Methode leistungsfähig ist, zeigen die der Abhandlung beigegebenen Abbildungen. So gelang es die Ströme eines Inductoriums (Schlittenapparat von Du Bois-Reymond) bei 300 bis 400 Unterbrechungen zu zeichnen.

Unterbrochene Gleichströme aufzuzeichnen gelang nur unvollkommen.

Was die Empfindlichkeit der Methode betrifft, so gelang es, Ströme von $^1/_{300}$ bis $^1/_{100}$ Amp. aufzuzeichnen.

Wenn ein Strom allmählich ansteigt und ebenso wieder abnimmt, so zeichnet die Anode einen allmählich dunkler werdenden und dann immer mehr sich abschwächenden Strich. Auf diese Weise wurden Ströme einer Stöhrer'schen Maschine mit und ohne Commutator gezeichnet. Ebenso erhielt man Extraströme.

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 738. 1900.

Mit dem oben beschriebenen Burker'schen Dreipulvergemisch kann man auf Stanniolblättern, die auf eine Walze gelegt und auf der einen Seite mit Asphaltlack bestrichen sind, sehr zierliche Lichtenberg'sche Figuren erhalten.

Die Abhandlung enthält eine sehr ausführliche Polemik gegen W. König, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Franz Streintz[1]) hat eine größere Arbeit über die Leitfähigkeit gepreßter Pulver veröffentlicht. Um die Pulver zu pressen, wurde nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ein Hartgummicylinder benutzt. Derselbe wurde so hergestellt, daß ein massiver Cylinder von 2·2 cm Durchmesser und derselben Höhe, durch zwei Schnitte parallel zur Grundfläche in drei Stücke zerlegt wurde, sodaß das Mittelstück die Höhe von 1 cm hatte. Auf die beiden Grundflächen des Mittelstücks wurden Platinstreifen gelegt, die drei Stücke durch Schrauben wieder verbunden und nun ein Kanal von 0·16 cm Durchmesser centrisch durch das Ganze gebohrt. Dabei wurden die Platinstreifen mit durchbohrt. Der Hartgummicylinder wurde auf eine Messingplatte gesetzt, die einen Dorn aus gehärtetem Stahl trug, dessen oberes Ende mit Platin versehen war und der in die Durchbohrung des Cylinders gerade hineinpaßte. Von oben drückte die Schraube einer kleinen Handpresse auf einen Stahlcylinder, der ebenfalls gut gehärtet war, auf die in der Durchbohrung des Cylinders befindliche Substanz. Die Platinstreifen dienten dazu, den Widerstand des Pulvers zwischen ihnen, also in einer Länge von 1 cm zu messen. Es war aber sowohl die Messingplatte wie der Stahlstempel mit Klemmschrauben versehen. Durch Verbindung dieser Klemmschrauben mit der Wheatstone'schen Brücke konnten die Widerstände zwischen Messingplatte bezw. Stahlstempel und den Platinstreifen gemessen und hieraus die Uebergangswiderstände zwischen dem Pulver und den Preßstempeln abgeleitet werden. Die Pulver wurden erst bei Zimmertemperatur und dann in einer Mischung von Kohlensäure und Aether untersucht.

Es ergab sich für Platinmohr ein Widerstand von

$$w_t = 0{\cdot}92\,(1 + 0{\cdot}00145\ t)$$

im Mittel, der also 6·5mal so groß ist wie der des festen Platins.

---

1) Ann. d. Physik Bd. 3. S. 1. 1900.

Kohlepulver wurde folgendermaßen hergestellt. Der Ruß einer Terpentinflamme wurde in einem großen Becherglase aufgefangen, mit Aether übergossen und stundenlang in einer luftdicht verschlossenen Flasche geschüttelt. Läßt man dann den Ruß zu Boden sinken, so zeigt der Aether schöne Fluorescenz. Er ist im durchfallenden Lichte weingelb, im auffallenden moosgrün. Der Aether wurde dann wiederholt durch frischen Aether und durch Alkohol ersetzt und solange geschüttelt und gekocht bis die Flüssigkeit vollkommen wasserklar blieb. Schließlich wurde die Kohle in einem Porzellantiegel im Wasserstoffstrom eine halbe Stunde lang geglüht. Der Körper hatte dann eine ideal schwarze Farbe ohne jede Spur von Glanz und ließ sich sehr dicht pressen. Dem Drucke war er 24 Stunden lang ausgesetzt, ehe die Messungen begannen. Nachdem die Kohle dreimal bei Zimmertemperatur und zweimal in der Kältemischung untersucht worden war und schließlich die Schraube der Presse noch einmal kräftig angezogen wurde, zeigte sich, daß in den 7 Stunden, die zu den Messungen nöthig waren, der Widerstand von 198 auf 270 Ω zugenommen hatte. Die Zunahme war einer dauernden Veränderung in der Lage der Kohletheilchen zuzuschreiben. Die Aenderung des Widerstands mit der Temperatur ist überraschend groß. Beim ersten Versuch stieg der Widerstand in der Kältemischung um 75% seines Ausgangswerths, beim zweiten um 96%. Das entspricht einer Widerstandsabnahme von 1% bei 1° C Temperaturerhöhung. Da die Vermuthung nahe lag, daß in der niedrigen Temperatur der Druck stark abgenommen hatte und nicht wieder auf seinen früheren Werth zurückgegangen war, so wurde die Schraube, wie schon erwähnt, nochmals angezogen und ließ sich auch um etwas über eine Ganghöhe bewegen, während sie vorher bis zum Aeußersten bereits angezogen war. Der Widerstand nahm aber nur um 3% ab. Dagegen schienen die Uebergangswiderstände eine größere Abnahme erfahren zu haben.

An den nächsten Tagen waren die Aenderungen erheblich kleiner.

Ferner wurde chemisch reiner Graphit der Firma de Haen untersucht. Das specifische Gewicht des gepreßten Graphits betrug 3, eine Zahl, die alle bisherigen Angaben weit übertrifft. Der Widerstand stieg in den ersten drei Stunden sehr erheblich. Als der Druck gesteigert wurde, war die Aenderung unbedeutend.

Von jetzt an sank er fort und fort und erreichte bald seinen Anfangswerth. Der specifische Widerstand des Graphits war 14·20 Ω, dagegen der des Rußes 40000 Ω, die Widerstände dieser beiden Modificationen hatten also das Verhältniß 1:3000. Ferner traten bei Druck- und Temperaturänderungen Nachwirkungen auf.

Endlich nach mehreren Tagen hatte sich stationärer Zustand eingestellt. Es ergab sich

$$w_t = 21{\cdot}9\,(1 - 0{\cdot}0013\,t).$$

Der Graphit steht also sowohl in Bezug auf Widerstand wie Temperaturcoefficient den metallischen Leitern weit näher als amorpher Kohlenstoff.

Werner v. Siemens hat die Vermuthung ausgesprochen, daß Gaskohle eine latente Wärme enthaltende, allotrope Modification des hypothetischen metallischen Kohlenstoffs sei. Diese Annahme findet hier eine Bestätigung. Es muß die amorphe Kohle jene allotrope Modification sein. Nach Messungen der Verbrennungswärme von amorphem Kohlenstoff und Graphit von Berthelot und Petit muß bei dem Uebergang des ersten in den letzten eine Wärmemenge von 2·9 Cal. entwickelt werden.

Entladungen. — Den Verlauf des Unterbrechungsfunkens im Wechselstromkreise bei Metallelektroden hat L. Kallir[1]) untersucht. Der Unterbrechungsfunke bei Wechselstrom reißt sehr rasch ab. Ein Lichtbogen bleibt nicht stehen, seine Bildung ist nicht zu erreichen. Um dies Verhalten näher zu untersuchen, war eine photographische Platte auf der Axe eines kleinen Gleichstrommotors befestigt, sodaß die Bilder des Funkens sich längs eines Kreises an einander reihten. Die Dauer des Funkens war in fast allen Fällen kleiner als eine Umdrehungszeit des Motors. Geht ein Funken während einer Halbperiode des Wechselstroms über, so erhält man ein in die Länge gezogenes Funkenbild. Er ist von dem folgenden durch einen Dunkel-Zwischenraum getrennt. Für das Zustandekommen des Funkens sind folgende Umstände von Wichtigkeit:

1) Die Form der kurz vor dem Augenblicke der Unterbrechung sich noch berührenden bei der Unterbrechung schmelzenden bezw. verdampfenden und den Funken bildenden Theile.

---

1) Ann. d. Physik Bd. 2. S. 250 1900.

2) Die Geschwindigkeit, mit der die Elektroden von einander entfernt werden.

3) Der Augenblick der Wechselstromperiode, in welcher die Unterbrechung erfolgt.

Bei den Versuchen wurde der Unterbrechungsfunke zwischen einem Metallstabe und einem mit bestimmter Geschwindigkeit sinkenden Quecksilberspiegel gebildet. Der Funken sprang sowohl im lufterfüllten als im luftleeren Raume über. Variirt wurde

das Material des in das Quecksilber eintauchenden die zweite Elektrode bildenden Metalls,

die Größe des elektrischen Stroms,

die Größe der elektromotorischen Kraft, die im Stromkreise wirkt,

die Art des Widerstandes des unterbrochenen Stromkreises (inductiv, oder nicht inductiv),

die Unterbrechungsgeschwindigkeit.

Uncontrollirbare Verschiedenheiten in Nebenumständen verhindern, daß der Vorgang quantitativ verfolgt werden kann. Für Unterbrechungsfunken zwischen Quecksilber und Platin oder Kupfer gelten aber folgende Thatsachen allgemein.

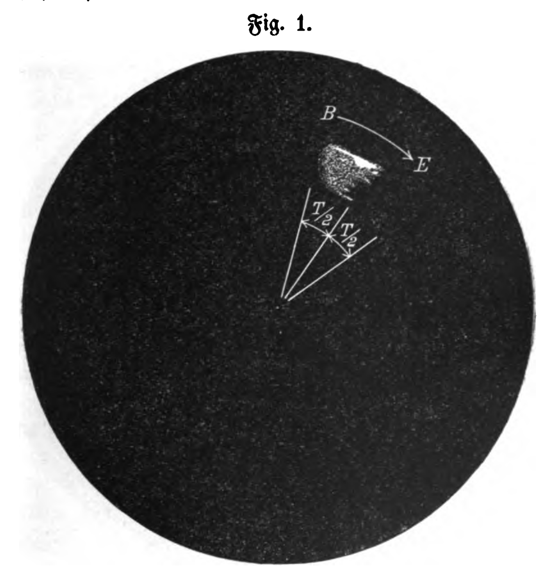
1) Der Unterbrechungsfunken hat im lufterfüllten Raum in der Regel nur die Dauer einer Halbperiode. Unter Verhältnissen, welche das Stehenbleiben eines Lichtbogens besonders begünstigen (große elektromotorische Kraft, große Stromstärke, kleine Unterbrechungsgeschwindigkeit) dauert der Funken länger als eine Halbperiode. Er erreicht in manchen Fällen die Dauer von 9—11 Perioden. Die einzelnen Halbperioden entsprechenden Funkenbilder derartiger Photographien sind jedoch stets durch unbelichtete Intervalle der Halbperiodenlänge getrennt. Der länger andauernde Funke setzt sich aus Stromwellen gleicher Richtung zusammen; er ist kein Wechselstromfunken, sondern ein intermittirender Gleichstromfunken.

2) Im luftverdünnten Raume hat der Funken entschiedene Tendenz länger anzudauern als unter gleichen Verhältnissen im lufterfüllten Raume. Der Stromdurchgang findet in beiden Richtungen statt, es entstehen Lichtbilder in unmittelbar auf einander folgenden Halbperioden. Ob die Stromwellen, die ihnen entsprechen, ihrer Größe nach gleich sind, könnte erst eine direkte Beobachtung des Stromverlaufs entscheiden.

3) Die Art des Widerstandes des Kreises (inductiv oder nicht inductiv) scheint keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf des Funkens zu haben.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Kupfer und Platin zeigte sich nicht.

Fig. 1.



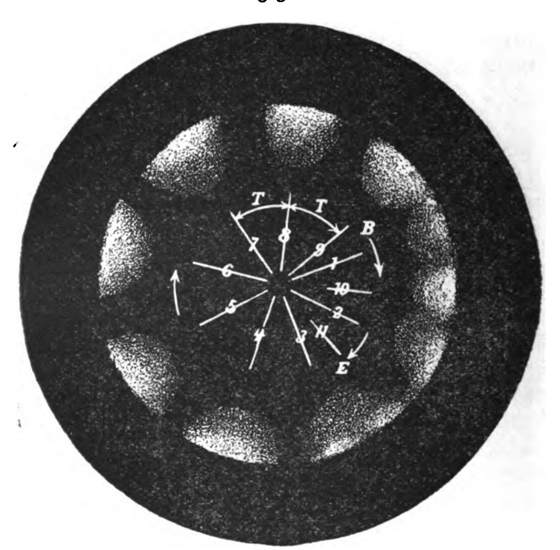
Zunächst ergab sich nur ein einziges Funkenbild, das die Dauer von einer Halbperiode nicht übertraf. Nur in einem Fall entstanden zwei Funkenbilder, welche durch einen dunklen Zwischenraum von Halbperiodenlänge getrennt waren. Es wurde jetzt die Spannung erhöht und die Unterbrechungsgeschwindigkeit verringert, doch zeigte sich immer nur ein Funkenbild von Halbperiodenlänge.

Erst als die Spannung auf 325 Volt erhöht war, kamen bei geringer Unterbrechungsgeschwindigkeit mehrere (bis 14) Perioden andauernde Funken zu Stande.

Fig. 1 giebt einen einzelnen Funken bei kleiner Spannung wieder. (J = 20 Amp., E = 50 Volt, inductionsloser Wider-

stand). Fig. 2 zeigt einen Funken, welcher länger als die Umdrehung der Platte dauerte. Die eingezeichneten Radien schließen die Winkel ein, um die sich die Platte während einer Periode T drehte. Die Figur zeigt, daß der Funken nur aus kurzen Lichtbogen von Halbperiodendauer aber nur einer Stromrichtung zu-

Fig. 2.

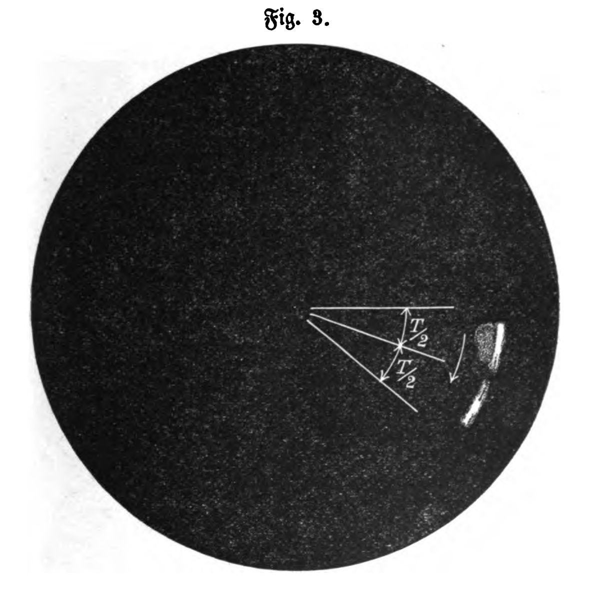


sammengesetzt war. Die Metallelektroden lassen daher einen lichtbogenartigen Uebergang in der Richtung nicht zu, die der eben eingeschlagenen entgegengesetzt gerichtet ist. Damit steht in Einklang, daß ein Wechselstromlichtbogen zwischen Metallelektroden überhaupt nicht möglich ist und daß ein Lichtbogen zwischen Metall und Kohle nur so gebildet werden kann, daß er sich blos aus Stromwellen einer Richtung, nämlich vom Metall zur Kohle, zusammensetzt, nicht aber umgekehrt. Es scheint, daß sich auf dem Metall Oxydüberzüge bilden.

Es wurden jetzt Beobachtungen im luftleeren Raum gemacht. Ein Platindraht war in ein Barometerrohr eingeschmolzen, in welchem sich eine Quecksilbersäule langsam senkte.

Es erschienen bei 325 Volt Spannung umd 8—10 Amp. Stromstärke mehrfache Funken. Die einzelnen Funken folgen hier so dicht auf einander, daß sie in aufeinanderfolgenden Halbperioden liegen, also entgegengesetzten Stromrichtungen entsprechen. (Fig. 3). Fig. 4, an einem frisch gefüllten Baro-

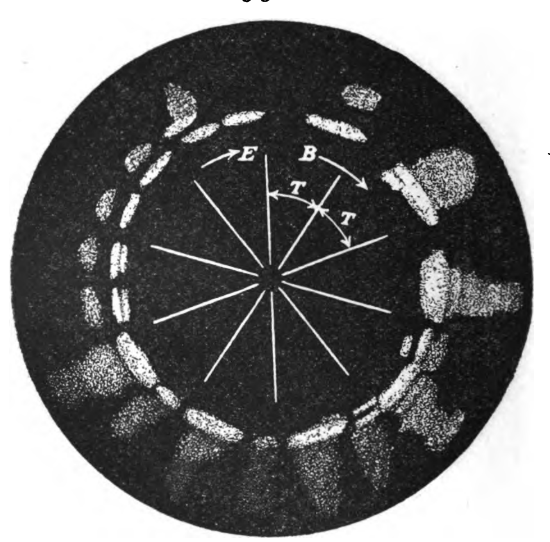
Fig. 3.



meterrohr erhalten, zeigt zu Beginn des Funkens (B) vom Platin zum Quecksilber gerichtete Funken, dann treten auch entgegengesetzte Stromrichtungen hinzu, die schließlich mit den ersten gleichwerthig werden. Es mußte also, wenn die Bildung des Oxyds wirklich die Ursache der Einseitigkeit des Funkens ist, zu Anfang eine geringe Gasmenge dagewesen sein, die aber nicht genügend gewesen ist, um den nach beiden Seiten gerichteten Uebergang dauernd zu stören. Eine anfängliche starke Erwärmung der einen und erst allmählich nachfolgende der andern Elektrode, die man auch als Ursache ansehen könnte, wurde in Luft nicht beobachtet, auch nicht bei lang andauernden Funken. Ebenso zeigt Fig. 5 entgegengesetzte Entladungen. Der Funken

dauerte hier länger als die Umdrehung der Platte. Die Bussole, mit welcher die Stromrichtung festgestellt wurde, zeigte, trotzdem in beiden Richtungen Stromübergänge stattfanden, nur einen Strom in der Richtung Quecksilber—Platin an. Die Stromdurchgänge in beiden Richtungen waren somit nicht gleichwerthig.

Fig. 4.



Kallir faßt die Ergebnisse der Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

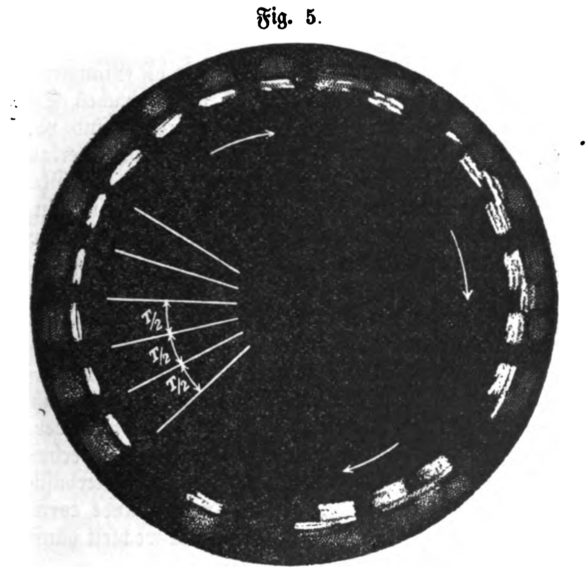
1) Die Versuche haben gezeigt, daß der Unterbrechungsfunken eines Wechselstromkreises im lufterfüllten Raume sich aus gleich gerichteten lichtbogenartigen Elektricitätsübergängen zusammensetzt, welche Periodendistanz haben. Während der Halbperioden entgegengesetzter Richtung findet kein sichtbarer Elektricitätsübergang statt.

2) Der Unterbrechungsfunken hat nur unter günstigen Verhältnissen eine Dauer, welche die Zeit einer Halbperiode übersteigt. Die kurze Dauer wird wesentlich durch die unter 1) gegebene Thatsache begünstigt, daß der Funken sich in der der

ersten Halbperiode unmittelbar folgenden überhaupt nicht, sondern erst in der zweitnächsten der ersten gleich gerichteten wieder bilden kann.

3) Das veränderte Verhalten des Funkens im Vacuum, wo er sich in Halbperioden beider Richtungen bildet, kann ent-

Fig. 5.



weder durch die Abwesenheit des Sauerstoffs oder auch den kleineren Druck veranlaßt sein. Diese Frage wäre noch durch Beobachtung des Funkens in verschiedenen Gasen und unter verschiedenem Druck zu lösen.

Ueber schraubenförmige Entladung berichtet M. Töpler[1]). Wenn man in freier Luft zwischen Metallspitze als Anode und Halbleiterplatte als Kathode bei 1—4 cm Schlagweite und allmählicher Stromvermehrung Entladungen übergehen läßt, so zeigt sich folgendes der Reihe nach:

Dauerglimmen, Stoßbüschel bezw. halbe Funken, zischende

1) Physik. Zeitschr. Bd. 1. S. 497. 1900.

positive Büschel mit schraubenförmig gewundenem Stil, geräuschlose Dauerbüschel mit geradem Stil.

In verdünnten Gasen tritt die schraubenförmige Entladung ebenfalls auf und wird zu einer bemerkenswerthen Lichterscheinung. Bei Drucken unter 5 cm kann in engen Röhren eine positive Büschelentladung bei continuirlicher Stromzufuhr überhaupt nicht mehr stattfinden.

Ebenso wie bei Atmosphärendruck wird die Glimmentladung durch Vorschaltung von Funkenstrecken für schwachen Strom in Streifenentladung übergeführt. Die Elektroden sind von zahlreichen, angenähert normal zur Elektrodenfläche verlaufenden Lichtfäden umhüllt. Wenn ein solcher Lichtfaden die Glaswand trifft, so biegt er an ihr scharf um, und läuft weiterhin in unregelmäßig gekrümmter, ihre Lage fortwährend ändernder Bahn an der Glaswand entlang. Die Funken sind elektrostatisch sehr empfindlich.

Verstärkt man den Strom, so laufen die Lichtfäden zu einem einzigen Bande zusammen, welches sich in einer Schraubenlinie an der Rohrwand entlang windet. Wenn der Strom immer mehr verstärkt wird, so löst es sich von der Rohrwand ab, wird immer gestreckter und bildet schließlich einen nahezu in der Rohraxe verlaufenden, die Elektroden fast geradlinig verbindenden Lichtstreifen, welcher dem Stile des positiven Dauerbüschels bei Atmosphärendruck entspricht. Er ist an der Anode carminroth, weiterhin blau gefärbt. Der Windungssinn wechselt häufig ohne sichtbare Veranlassung.

Sowohl die links, wie die rechts gewundene Leuchtschraube dreht sich und zwar in der Regel derart, daß sich jedes Bahnelement langsam von der Anode nach der Kathode zu verschiebt. Die rechts gewundene Schraube dreht sich also von der Kathode aus gesehen meist links, und umgekehrt. Die Drehgeschwindigkeit ist sehr veränderlich. Man kann aber durch elektrostatische Beeinflussung die Drehung vollständig aufheben.

Ganghöhe, Windungssinn, Drehsinn sind gegen elektrische Einflüsse äußerst empfindlich, gegen magnetische nicht. Den Erscheinungen haftet sehr viel Willkürliches an.

Ueber den Abstand der Schichten in der positiven Lichtsäule in Geißlerröhren veröffentlicht R. S.

Willows[1]) folgendes. Nach Goldstein ist der Schichtenabstand proportional mit der $n$ten Potenz der Dichte, wobei $n < 1$ wenn immer dasselbe Rohr benutzt wird. Bei Röhren von verschiedenem Durchmesser ist das Verhältniß zweier Schichtenabstände für zwei verschiedene Drucke in allen Röhren dasselbe. Die Schichten treten nur innerhalb eines sehr engen Druckbereichs auf. In Luft werden sie nur innerhalb 2 mm, in Wasserstoff innerhalb 10 mm Druckschwankung erhalten. Stetige Schichten werden überhaupt nur sehr schwer erhalten, am besten bei Inductorien mit Stimmgabelunterbrecher. Untersucht wurden Luft, Wasserstoff und Stickstoff.

In einer neuen mit Luft gefüllten 12 cm weiten Röhre bei einem Druck von 0,8 mm und längere Zeit gebrauchten Aluminiumelektroden waren die Schichten etwa 7 mm weit von einander entfernt. War die Luft feucht und die Aluminiumelektroden frisch, so waren die Schichtenabstände nur 1 mm und die Schichten haarscharf und viel flacher als vorher. Das Auftreten dieser feinen Schichten ist an die Feuchtigkeit des Gases und frische Elektroden gebunden.

Schickt man durch ein Rohr mit den feinen Schichten einen stärkeren Strom, so werden sie erst heller, dann verwaschener und geben zuletzt eine continuirliche positive Säule. Bei trockner Luft würden die Schichten scharf sein.

In einzelnen Fällen treten Doppelschichten auf. Dies ist fast nur der Fall in Wasserstoff und beim Inductorium. Sie rühren nicht von alternirenden Entladungen her, dies zeigt der Drehspiegel, auch nicht von Unreinigkeiten und beide Seiten der Doppelschicht zeigen fast dasselbe spektroskopische Verhalten. Die Doppelschichten treten nur in einem sehr kleinen Druckintervall auf.

Geht man von der Stromstärke aus, bei der eben das Telephon schweigt, die Entladung also continuirlich ist, so wächst bei Wasserstoff zunächst der Schichtenabstand und sinkt dann wieder. Bei einer bei verschiedenen Drucken verschiedenen Stromstärke giebt es daher einen Maximalabstand der Schichten. Mit abnehmendem Druck nimmt der maximale Abstand zu und die ihn hervorrufende Stromstärke ab.

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. 10. S. 302. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 1188. 1900.

Bei Luft und Stickstoff wächst von dem kleinsten zum Erhalten der Entladung nöthigen Strom zunächst der Abstand nahe proportional der Stromzunahme und bleibt dann constant.

Das Goldstein'sche Gesetz kann auch so ausgesprochen werden: Berühren die Schichten nicht die Rohrwände, so ändert sich für die gleiche Stromstärke ihr Abstand umgekehrt proportional dem Drucke.

In verschiedenen Gasen sind die Abstände nicht gar zu verschieden. Die Beziehung mit der Dichte besteht nicht. In dichteren Gasen nimmt mit zunehmendem Druck der Abstand schneller ab und in weiten Röhren schneller als in engen.

Die Schichten stehen in weiten Röhren weiter von einander ab als in engen. Das zweite Goldstein'sche Gesetz gilt, aber auch nur, wenn die Schichten die Rohrwände berühren.

Der Maximalabstand, den die Schichten erreichen können, scheint proportional dem Rohrdurchmesser zu sein.

Der Abstand zwischen den Schichten verschieden langer Röhren ist bei gleichem Druck und gleicher Stromstärke gleich. Er ist auf der ganzen Länge gleich, wenn die Gase rein sind, nur die Schicht am Faraday'schen Raum steht etwas zu weit ab. In unreinen Gasen sind die Abstände verschieden.

Bei abnehmendem Druck tritt die Schichtung zuerst an dem der Kathode zunächst gelegenen Ende auf und zwar stets bei demselben Druck.

Auf den Abstand der Schichten hat die Gestalt der Elektroden einen wenn auch kleinen Einfluß. Bei Spitzen ist der Abstand kleiner als bei Platten.

Die Zahl der Schichten bezw. die Länge der positiven Säule ist durch das Vorrücken des Glimmlichts bestimmt und wird dementsprechend von der Gestalt der Elektroden und der Magneten beeinflußt. Eine Erklärung wird in der Annahme von J. J. Thomson gefunden, daß am Ende der positiven Säule die verschieden geladenen Jonen sich vereinigen. Ein Magnetfeld, das die positive Säule zur Seite drängt, läßt mehr und enger zusammenstehende Schichten entstehen.

Der Abstand der Elektroden, bei dem das Entladungspotential ein Minimum ist, ist weit kleiner als der Abstand der Schichten.

Daß man zu etwas einfacheren Anschauungen kommt, wenn

man den Uebergang der Elektricität in Geißler'schen Röhren bei höheren Temperaturen beobachtet, hat G. C. Schmidt[1]) nachgewiesen. Wehnelt[2]) hat nämlich ein Ergebniß von Wiedemann und Schmidt[3]) bestätigt, welche fanden, daß die elektroluminescirenden Gase elektrische Schwingungen absorbiren, während dies der dunkle Kathodenraum nicht thut. Der dunkle Kathodenraum verhält sich also wie ein Nichtleiter. Wehnelt zeigte, daß, wenn man eine Entladung durch den dunkeln Kathodenraum erzwingt, diese einen disruptiven Charakter, wie in Paraffinöl annimmt, daß also der dunkle Kathodenraum thatsächlich als Nichtleiter anzusehen ist. Dagegen hat Hittorf gezeigt, daß der Uebergang der Elektricität durch Gase sehr wesentlich erleichtert wird, wenn man als Kathode eine weißglühende Kohle benutzt. Demnach müßte durch starke Erhitzung der dunkle Kathodenraum zu einem Leiter gemacht werden können.

Die Geißler'sche Röhre war in einem mit Asbest ausgefütterten eisernen Kasten untergebracht, in welchem sie erhitzt werden konnte. Ein Glimmerfenster gestattete die Vorgänge in der Röhre zu beobachten. Zur Messung des Potentialgefälles in der Röhre waren Sonden eingeführt. Die Röhre war mit Stickstoff gefüllt. Die Versuche wurden theils bei constantem Druck, theils bei constanter Dichte (constantem Volum) des Gases angestellt und sowohl auf die leuchtende wie auf die dunkle Entladung ausgedehnt.

Sowohl bei constantem Druck als auch bei constanter Gasdichte zerfällt bei gesteigerter Temperatur das ungeschichtete positive Licht in Schichten, die durch Steigerung der Stromstärke größer, verwascheuer und heller werden. Bei noch höheren Temperaturen (bis 300°) zog sich das positive Licht nach der Anode zurück, so daß schließlich die Entladung eine dunkle wurde. Diese Erscheinung rührt nicht davon her, daß bei hohen Temperaturen die Gase nicht mehr leuchten, denn, wenn eine Funkenstrecke vor die Röhre geschaltet wird, so leuchtet die ganze Röhre schön auf.

Eine Steigerung der Temperatur bewirkt, daß das Glimm-

---

1) Ann. d. Phys. Bd. 1. S. 625. 1900.
2) S. dies. Jahrb. Bd. 35. S. 193. 1899.
3) Wied. Ann. Bd. 62. S. 460. 1897.

licht sich weiter ausdehnt, und zwar um so mehr, je geringer der Druck ist. Die Steigerung der Temperatur hat also denselben Einfluß wie Steigerung der Stromstärke.

Wie bei niedrigeren Temperaturen, so nimmt auch bei höheren der Potentialgradient im positiven ungeschichteten Licht mit wechselnder Stromstärke ab und zwar geradlinig. Diese Beziehung hört sofort auf zu gelten, sobald Schichten auftreten. In einem Falle waren die Schichten noch nicht sichtbar, und die Abweichung von dem Gesetze ließ sich nur durch die Annahme erklären, daß die Schichten so verwaschen waren, daß sie nicht erkennbar waren. Jedenfalls wurde constatirt, daß der Gradient in der positiven leuchtenden Säule unabhängig ist vom Kathodengefälle.

Sobald die Entladung geschichtet ist, wächst im Allgemeinen der Gradient mit wachsender Stromstärke. Die Beziehung zwischen beiden Größen ist nicht mehr geradlinig, sondern ziemlich complicirt.

Der Gradient im positiven ungeschichteten Licht ist bei constanter Gasdichte unabhängig von der Temperatur.

Beim Erwärmen unter constantem Druck nimmt der Gradient ab und zwar langsamer als die Gasdichte. Dies war zu erwarten, da früher von Homen und von A. Herz gefunden wurde, daß der Gradient im positiven ungeschichteten Licht mit zunehmendem Druck zunimmt.

Das Kathodengefälle ist, solange die Kathode noch nicht ganz bedeckt und nicht bis zur Weißgluth erhitzt ist, unabhängig von der Temperatur.

Steigert man die Stromstärke, nachdem die Kathode schon ganz bedeckt ist, so nimmt das Kathodenpotential geradlinig mit der Stromstärke zu.

Für die dunkle Entladung ergaben sich ganz andere Verhältnisse. Der Gradient nimmt mit wachsender Stromstärke zu, und zwar ist dieses Anwachsen ein ziemlich starkes. Bei höheren Temperaturen also, denn hier tritt ja die dunkle Entladung ein, haben wir ein ganz anderes Verhalten, als bei leuchtender Entladung. Es findet bei dunkler Entladung eine Annäherung an das Ohm'sche Gesetz statt. Vielleicht gilt bei noch höheren Temperaturen das Ohm'sche Gesetz für Gase streng. Dann würde bei gewöhnlicher Temperatur die Elektricitätsleitung in Gasen

zu einem Theil dem Ohm'schen Gesetz folgen, dem sich ein anderer, der einem anderen Gesetz folgt, überlagert.

Ferner nimmt, wenn dunkle Entladung eintritt, bei constanter Gasdichte der Gradient mit der Temperatur zu, bei constantem Druck nimmt er aber mit steigender Temperatur ab.

Der Gradient nimmt von der Anode nach der Kathode zu ab und ist ungefähr proportional der Entfernung von der Kathode.

Mit steigender Temperatur nimmt die Gesammtpotentialdifferenz anfangs langsam, dann rasch ab, erreicht ein Minimum und steigt dann wieder.

Das Minimum des Potentials liegt bei einer und derselben Röhre bei einer um so niedrigeren Temperatur, je geringer das Anfangspotential, oder, was dasselbe ist, je geringer der Anfangsdruck ist.

P. Ewers hat den Schluß gezogen, daß das Minimumpotential (oder der Umkehrdruck) der mittleren Weglänge der Moleküle direct proportional sei [1]). Es hat sich aber als ganz sicher ergeben, daß dieser Schluß nicht richtig ist. Denn bei constanter Dichte läßt sich bei verhältnißmäßig hohem Druck ein Minimumpotential erreichen. Pumpt man aber bei gewöhnlicher Temperatur aus, so tritt das Minimumpotential bei niedrigem Druck ein.

Ueber ähnliche Fragen hat J. Stark [2]) Untersuchungen angestellt. Zunächst beschäftigt ihn die Frage, in welcher Weise die Erhitzung das elektrische Leuchten des Gases beeinflußt. Es ist soeben bemerkt worden, daß die Erhitzung die leuchtende Entladung in eine dunkle verwandelt. Schon Faye hat 1860 beobachtet, daß das positive Licht zwischen sich und einem glühenden Platinblech einen dunklen Raum läßt. E. Wiedemann hat 1879 gezeigt, daß Leuchterscheinungen im allgemeinen nur auftreten, wenn die Gastemperatur unter 100° liegt. Wesendonck hat die Resultate Fayes bestätigt und später hat Hittorf gezeigt, daß ein weißglühender Platindraht die Leuchterscheinung in seiner Nähe auslöscht. Dabei ist zu beachten, daß bei diesen Versuchen kein In-

1) Siehe d. Jahrb. Bd. 36. S. 198. 1900.
2) Ann. d. Phys. Bd. 1. S. 424. 1900.

ductorium verwendet werden darf. Denn Goldstein zeigte, daß unter dem Einfluß des glühenden Körpers auch der Schließungsstrom das Gas zu durchbrechen vermag, so daß die Erscheinung sehr verwickelt wird. Man muß also einen einfachen Batteriestrom verwenden, der von einer Hochspannungsbatterie geliefert wird.

Stark verwendete Röhren oder Glühlampen und erhitzte das Gas dadurch, daß er den Kohlenfaden der Glühlampe oder sonst geeignete in die Röhre eingeführte Kohlenfäden galvanisch erhitzte.

Er faud zunächst, daß die hohe Temperatur den Durchgang der Elektricität erleichtert. Besitzt die Spannung an den Elekroden einer Entladungsröhre einen solchen Werth, daß die Entadung gerade nicht mehr eintritt, so erfolgt diese unter elektrischem Leuchten des Gases sofort, sowie in diesem ein Körper in Roth- oder Weißgluth versetzt wird.

Besonders gut tritt die Erscheinung auf, wenn die Kathode in Gluth versetzt wird. Bei Benutzung einer glühenden Kathode erhält man in einem verdünnten Gase schon bei Anwendung einer relativ kleinen elektromotorischen Kraft eine leuchtende Glimmentladung. Man kann so unter günstigen Umständen schon bei 150 Volt Spannung bläuliches positives Glimmlicht wahrnehmen. So beobachtet man in Glühlampen bisweilen am positiven Zuleitungsdraht ein kugelförmiges blaues Flämmchen. Es ist dies das positive Glimmlicht einer Entladung, welche vom positiven nach dem negativen Fadenende als Glimmlicht übergeht. Sie kann schon bei einer Lampenspannung von 50 Volt und weniger eintreten.

Etwa schon bestehende Schichten ziehen sich vom Heizkörper nach der Anode zurück.

Die ganze Erscheinung beruht auf Herabsetzung der Entladespannung und demzufolge einer Aenderung der Stärke des Entladestroms. Man hat es also mit einer indirecten Wirkung zu thun. Will man den directen Einfluß der Erhitzung auf das Leuchten verfolgen, so thut man gut, die Entladespannung um einige 100 Volt höher zu wählen, als sie gerade zur Entladung ausreicht.

Bei Einhaltung dieser Regel macht man folgende Beobachtungen. Liegt der weißglühende Heizkörper in der positiven

Lichtsäule, so schwächt oder löscht er das Luminescenzlicht ganz aus. Ist die positive Lichtsäule geschichtet, so frißt er die benachbarten hellen Schichten auf beiden Seiten, ist sie ungeschichtet, so schneidet er in sie einen dunklen Raum ein. Liegt der Heizkörper sehr nahe an der Anode, so löscht er das Glimmlicht an dieser vollkommen aus; ist die positive Lichtsäule kurz, so verschwindet sie ganz, sowie der Heizkörper in ihr intensiv weiß glüht. Das negative Glimmlicht wird durch einen in ihm liegenden Heizkörper ebenfalls stark geschwächt, aber nicht gänzlich ausgelöscht. Die Fluorescenz der Glaswand bleibt trotz der Nähe des Heizkörpers in der Nähe der Kathode bestehen, die Kathodenstrahlen werdeu also wenig behindert. Rothgluth schwächt die Elektroluminescenz wenig, Weißgluth ist daher unbedingt erforderlich. Besonders augenfällig wird der Einfluß des Heizkörpers, wenn seine Oberfläche groß ist gegenüber den Dimensionen der Entladebahn.

Man kann also den Satz aussprechen: Elektrische Entladungen bringen ein verdünntes Gas in der Nähe eines weißglühenden Körpers nicht zum Leuchten.

Sehr starke Evacuation, die den Stromübergang überhaupt verhindert, wird selbst durch die stärkste mögliche Erhitzung nicht beeinflußt. Es wird auch dann ein Elektricitätsübergang ermöglicht. Das Gas verliert vielmehr dnrch die Erhitzung die Fähigkeit, zu lumineseiren. Das erhitzte Gas ist als dissociirt anzusehen und dieser Zerfall in Jonen verhindert die Luminescenz.

Stark wendet nun weiterhin[1]) Schmidt gegenüber ein, daß durch dessen Versuchsanordnung die Erscheinung verschleiert wird, weil Schmidt die ganze Entladebahn erhitzt. Dies ändert der Gesammtcharakter der Entladung. Ferner wird einer Annahme Wesendoncks entgegengetreten, wonach die Heizkörper (Kohlefäden) sekundäre Kathoden seien. Dies wird unmöglich gemacht, wenn alle Theile des Entladestroms sorgfältig isolirt sind, wie sie es bei Stark waren.

Stark hat zunächst den Einfluß der partiellen Erhitzung für den Fall genau untersucht, daß die Erhitzung erst erfolgt, nachdem die elektrische Entladung bereits eingeleitet ist. Namentlich erstreckt sich seine Untersuchung auf das Spannungsgefälle im erhitzten Theil.

1) Ann. d. Phys. Bd. 3. S. 221 u. 243. 1900.

Es ergibt sich theoretisch, daß die Aenderung der Stromstärke und des Spannungsabfalls im Heizgebiet entgegengesetztes Vorzeichen haben. Verwendet wurden drei Röhren von 24 bis 30 cm Länge und 2·5 bis 3·9 cm lichter Weite. In diese waren Kohlenbügel von 6—12 mm Breite und 32—44 mm Länge senkrecht zur Axe der Röhre eingeführt. Sie wurden durch eine Klemmenspannung von 45—85 Volt erhitzt. Die Temperaturen der Kohlefäden wurden auf Grund von Ergebnissen berechnet, die von Ferguson und Ceuter, sowie Lummer und Pringsheim gefunden sind. Die Temperaturangaben können natürlich nur als angenäherte gelten. Ebenso war die Ausdehnung des Heizgebiets nicht genau zu ermitteln. Die Stromstärke des Entladungsstroms in der Röhre wurde mit einem Milliamperemeter, die Spannungsdifferenz durch eingeführte Sonden gemessen.

Es ergab sich zunächst, daß eine Temperaturerhöhung im positiven ungeschichteten Licht die Stromstärke erhöht, das Spannungsgefälle erniedrigt. Diese Wirkung nimmt erst langsam zu, dann (bei Hellrothgluth) schnell, dann wieder langsam.

Für die Aenderung der Spannung mit Aenderung der Stromstärke bei verschiedenen Temperaturen ergab sich, daß sich das Verhalten eines verdünnten Gases im positiven ungeschichteten Licht mit wachsender Temperatur langsam den Leitern erster und zweiter Klasse nähert, was den Differentialquotienten $\frac{de}{di}$ betrifft.

Auch in der negativen Glimmschicht nimmt mit wachsender Temperatur das Gefälle ab, die Stromstärke zu.

Bei partieller Erhitzung des dunklen Trennungsraums zeigt sich das merkwürdige Resultat, daß die Stromstärke mit steigender Temperatur erst langsam abnimmt und ein Minimum erreicht, dann wieder wächst, bei beginnender Weißgluth ihre ursprüngliche Höhe erreicht und dann darüber hinaus stark ansteigt. Entsprechend wird durch die Erhitzung das Gefälle erhöht und erst bei sehr hoher Temperatur erniedrigt. Ferner nimmt das Spannungsgefälle im dunklen Trennungsraum bei hoher wie bei niedriger Temperatur mit wachsender Stromstärke zu.

Dasselbe Resultat ergab sich für Erhitzung des dunklen Kathodenraums.

Ferner wurde festgestellt, daß die Erhitzung in einer dunklen positiven Schicht die Stromstärke erniedrigt, während Erhitzung einer hellen sie erhöht.

Die Erhitzung der Anode entspricht der Erhitzung in einer leuchtenden Schicht, sie vergrößert die Stromstärke, falls sie mit Glimmlicht bedeckt ist. Liegt aber eine dunkle positive Schicht in ihrer Nähe, so wird die Stromstärke etwas verkleinert. Entsprechend der Wirkung der Erhitzung im dunklen Kathodenraum bewirkt eine Erhitzung der Kathode eine Verringerung der Stromstärke.

Wenn der Heizkörper erglüht, so bleiben die zwischen ihm und der Kathode liegenden dunklen und leuchtenden Schichten so gut wie fest liegen. Diejenigen aber, welche zwischen ihm und der Anode liegen, verschieben sich. Sie rücken näher an den Heizkörper heran, dringen also aus der Anode heraus, wenn die partielle Erhitzung die Stromstärke erniedrigt, und weichen von ihm nach der Anode zurück, wenn die Erhitzung die Stromstärke erhöht. Sie ändern dabei ihre gegenseitige Lage nicht, sondern es verkürzt oder verlängert sich diejenige Schicht, in welcher der Heizkörper gerade liegt. Die erhitzte Schicht wird also deformirt. Diese Deformation tritt auf, in welcher Schicht auch der Heizkörper liegen mag. Befindet er sich z. B. im dunklen Kathodenraum, so zieht er bis zur Hellrothgluth die positive Lichtsäule unter Schwächung der Stromstärke an sich heran und stößt sie bei intensiver Weißgluth von sich ab. Dasselbe zeigt sich, wenn die Kathode selbst erglüht. Die Richtung der Schichtenwanderung ist ein sicheres Zeichen für die Art der Aenderung der Stromstärke.

Die Erhitzung wirkt stärker auf die hellen als auf die dunklen Schichten. Wenn man also die ganze Röhre erhitzt, so wird sich die positive Lichtsäule nach der Anode zu zurückziehen und die negative Glimmschicht bezw. der dunkle Trennungsraum wird an Ausdehnung gewinnen. Ist die Röhre kurz, so wird sich schließlich der dunkle Raum bis zur Anode erstrecken, sodaß es bei verblaßtem negativem Glimmlicht aussieht, als hätte man eine dunkle Entladuug von vollkommen anderem Charakter als bei niedriger Temperatur vor sich.

Aus diesen Beobachtungen versucht Stark allgemeinere Resultate über die Natur der Schichten abzuleiten.

Die leuchtenden Schichten sind von den nach der Anode zu

gelegenen dunkeln Zwischenräumen nicht scharf getrennt, sondern es findet ein allmählicher Uebergang zwischen ihnen statt. Nur nach der Kathode zu ist eine relativ scharfe Grenze vorhanden. Dasselbe läßt sich auch vom elektrischen Verhalten sagen. Es verhalten sich alle dunklen wie alle hellen Räume hinsichtlich des Gradienten gleich. In ersteren nimmt das Gefälle mit wachsender Stromstärke zu, in letzteren ab. Dasselbe ist für die partielle Erhitzung der Fall. In allen leuchtenden Räumen nimmt mit steigender Temperatur das Spannungsgefälle ab, die Stromstärke zn, das Umgekehrte findet für alle dunkeln Räume statt, wenigstens für Temperaturen, die unter Hellrothgluth liegen. Auch für diesen Gegensatz im elektrischen Verhalten ist ein langsamer stetiger Uebergang von einem leuchtenden zu dem nach der Anode zu gelegenen folgenden dunklen Raum vorhanden. Es existirt zwischen einem leuchtenden uud dem auf ihn folgenden dunklen Raum ein Querschnitt, in dem eine mäßige partielle Erhitzung so gut wie keine elektrische Wirkung hervorbringt. Dagegen muß wohl von einem leuchtenden zu dem nach der Kathode zu auf ihn folgenden dunkeln Zwischenraum ein ziemlich schroffer Uebergang stattfinden. Stark faßt einen leuchtenden Raum und den nach der Anode zu auf ihn folgenden dunkeln Zwischenraum als ein Ganzes auf. Die nach der Kathode zu liegenden scharfen Trennungsflächen bezeichnet er als Bruchflächen. Hier hat die Lichtintensität und das Spannungsgefälle einen singulären Werth. Unter Schicht versteht er immer den zwischen zwei benachbarten Maximalwerthen des Gefälles liegenden Theil der Entladung. Leuchtender Raum ist der Schichtanfang, dunkler Raum das Schichtende.

Nach diesen Festsetzungen wird der Satz ausgesprochen: die einzelnen Schichten einer Entladung sind unter einander parallel, insofern die Eigenschaften ihrer Anfänge und ihrer Enden einander gleich sind. Innerhalb einer Schicht variirt in stetigem Uebergang das elektrische Verhalten auf einander folgender Querschnitte. Der Schichtanfang verhält sich quantitativ anders als das Schichtende, in den Bruchflächen findet ein rascher Wechsel in dem elektrischen Verhalten statt, die Bruchflächen sind Singularitätsflächen.

Ueber die Bildung der Schichten kommt Stark zu folgender Vermuthung. Auf der nach der Kathode zu gelegenen

Seite einer Bruchfläche bildet sich eine Gruppe negativer Jonen, auf der Anodenseite sammeln sich mehr positive Jonen. Dadurch wird ein starkes Ansteigen der Spannung in der Bruchfläche nach der Anode hin bewirkt, und eine Erhöhung des Gefälles bedingt. Sowie die elektrische Kraft eine gewisse Grenze überschritten hat, wird das Gas von der Bruchfläche aus im Schichtanfang in abnehmender Stärke nach der Anode zu ionisirt, oder bei bereits vorhandener Jonisation werden die positiven und die negativen Jonen in entgegengesetzter Richtung in Bewegung gesetzt. Die positiven Jonen werden wieder in der Nähe der Bruchfläche nach der Kathode zu, die negativen nach der Anode zu getrieben. Die negativen Jonen treten dabei aus dem Gebiet des Gefällemaximums heraus und durchwandern eine Strecke von weniger ionisirtem Gas, das Schichtende. Sie wandern langsamer, sammeln sich an und bilden die negative Seite einer neuen, nach der Anode zu folgenden Bruchfläche, Die positiven Jonen kommen ihrer kleineren Geschwindigkeit zufolge nicht viel über die Bruchfläche hinaus und bilden vor dieser auf der Anodenseite eine Gruppe positiver Jonen.

Wenn Hittorf sagt, daß durch Erhitzung ein Gas seine Fähigkeit verliert zu phosphoresciren, so liegt die Voraussetzung zu Grunde, daß das Leuchten eine Phosphorescenzwirkung sei. Es treten ja aber neben den hellen Räumen auch dunkle auf, ohne daß die Temperatur höher ist, als in den hellen Schichten. In den leuchtenden Räumen hat das Spannungsgefälle ein gewisses Maximum, in den dunklen ein Minimum. Die Temperaturerhöhung erniedrigt aber das Spannungsgefälle, sie ruft ein Minimum desselben hervor. Also stimmt dieses Verhalten zu dem Satze, daß ein elektrisch durchströmtes Gas dort ein Minimum des Leuchtens hat, wo das Spannungsgefälle ein Minimum hat. Somit liegt der Grund der Erscheinung im Einfluß der Temperatur auf das Spannungsgefälle und in dem allgemeinen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Leuchten und dem Mechanismus des elektrischen Ausgleichs.

Stark[1]) hat ferner auch elektrostatische Wirkungen auf Entladungen in verdünnten Gasen untersucht. Lädt man durch eine Hochspannungsbatterie eine

1) Ann. d. Phys. Bd. 1. S. 430. 1900.

Entladungsröhre so, daß eben noch die Entladung eingeleitet wird, so hält Berührung der Röhre mit dem Finger, oder einem Leiter in der Nähe der Kathode die Entladung auf. Durch den genäherten Leiter wird die Dichte der von Kathode nach Anode laufenden Kraftlinien verringert oder die zur Entladung nöthige Spannung erhöht.

Namentlich bei glühender Kathode zeigt sich deutlich, daß ein genäherter negativer Körper oder eine negative Wandladung die Entladung hemmt, positive Ladung hemmt nicht, sondern löst die Entladung unter Umständen aus. Aehnliche Erscheinungen kann man durch Entfernung geladener Körper von der Röhre hervorrufen. Es zeigt sich, daß das Eintreten der Entladung erleichtert wird, wenn in einem verdünnten Gas die von einer Elektrode nach der andern gerichtete Spannung durch genäherte Leiter, Ladungen oder durch Wandladungen erhöht wird und umgekehrt.

Wenn die Spannung nur wenig höher ist als die zur Entladung nothwendige, so ist die Entladung unstetig. Berührt man das Rohr in der Nähe der Kathode mit dem Finger und legt das Ohr an die Röhre, so hört man einen Ton, den Kathodenton. Dieser entsteht dadurch, daß bei unstetiger Entladung an der Kathode Schwankungen des Potentials stattfinden. Diese rufen zwischen der Kathode und dem genäherten Leiter Schwankungen in der Stärke der Abstoßung oder Anziehung und daher Schwingung von der Periode der Entladung hervor. Besonders stark werden die Töne, wenn man einem abgeleiteten oder mit einem Leiter von nicht zu kleiner Capacität verbundenen Stanniolstreifen lose um die Röhre legt. Je größer die Capacität ist, desto tiefer ist der Ton. Die elektrischen Schwingungen, welche in dem Streifen inducirt werden, liegen in ihrer Periode zwischen den langsamen Wechselstromschwingungen und den schnellen Hertz'schen.

Kathodenstrahlen. — E. Merritt und O. M. Stewart haben das Verhalten von Kathodenstrahlen untersucht, welche durch kurzwelliges Licht hervorgerufen worden waren[1]). Die Kathode bestand in einer amalgamirten Zinkplatte, die von einer Funkenstrecke aus

1) Physikalische Zeitschrift. Bd. 1. S. 338. 1900.

durch eine Quarzplatte hindurch bestrahlt werden konnte. Der Kathode gegenüber befand sich eine Mittelektrode (M), daneben je noch eine rechts (R) und links (L). Die Anode war ein Aluminiumring. Die Kathode erhielt ein negatives Potential von 100 bis 1500 Volt. Wurde sie bestrahlt, so wurde die mittelste Elektrode M negativ geladen. Ein magnetisches Feld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Bahn der Jonen standen, setzte die Ladungsgeschwindigkeit herab. Schließlich war, wenn die Feldstärke genügend angewachsen war, eine Ladung von M nicht mehr wahrzunehmen. Dagegen nahm die Ladung von L oder von R immer mehr zu, je nach der Richtung des Feldes. Die Kathodenstrahlen waren also in der bekannten Weise durch das magnetische Feld abgelenkt. Die Ablenkung war von derselben Größenordnung wie diejenige der Kathodenstrahlen. Bei hoher Ladung der Kathode waren die photoelektrischen Strahlen steifer als bei niedriger Ladung.

Statt der Elektrode M wurde ein isolirter Draht benutzt, der von einem Messingcylinder umgeben war. Der letztere war zur Erde abgeleitet. Dann erhielt der Draht eine negative Ladung, welche kurz nach der Bestrahlung ein Maximum erreichte. Das Potential, auf welches der Draht geladen wurde, war so klein, daß es nur vom Vorhandensein positiver Jonen herrühren konnte. War der Cylinder positiv geladen, so erhielt der Draht eine positive Ladung. Die Luft war also leitend geworden.

Vor mehreren Jahren hat Quincke Rotationserscheinungen bei Körpern beschrieben, welche an Seidenfaden in isolirenden Flüssigkeiten zwischen Condensationsplatten aufgehängt waren, welche ein constantes elektrisches Feld erzeugten. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist von Boltzmann, Schweidler und Heydweiler gegeben worden. Sie beruht darauf, daß die Flüssigkeit Elektricität zu dem Körper hinüberführt, und diese Ladungen von den Ladungen der Condensatorplatten abgestoßen werden. Die Theorien führen auf sehr complicirte Differentialgleichungen und müssen hier übergangen werden. Grätz[1]) hat die Verhältnisse dadurch vereinfacht, daß er die Körper mit Achathütchen auf Spitzen setzte. Schon Heydweiler benutzte

1) Ann. d. Phys. Bd. 1 S. 530 1900.

die Erscheinung zur Bestimmung des Leitvermögens der Luft, Grätz bestimmte auf dieselbe Weise das Leitvermögen verschiedener isolirender Flüssigkeiten. Ferner aber versuchte Grätz das Leitvermögen von Luft, die durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen leitend gemacht war, zu ermitteln. Es liegt, wenn das des Quecksilbers gleich 1 gesetzt wird, in der Nähe von $0 \cdot 244 \cdot 10^{-16}$. Es zeigte sich weiterhin, daß Benzol sein Leitungsvermögen vergrößert, wenn es mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird.

Grätz hat die letzten Vorgänge eingehender studirt[1]). Es ist bekannt, daß Kathodenstrahlen in Hittorf'schen Röhren Rotationen passend angebrachter Körper hervorrufen können, eine Erscheinung, die man nach dem Vorgange von Crookes so gedeutet hat, daß die Kathodenstrahlen fortgeschleuderte Massentheilchen seien. Mit Röntgenstrahlen ließen sich solche Rotationserscheinungen nicht hervorrufen, was bisweilen als Beweis gegen die materielle Natur der Röntgenstrahlen angeführt wurde. Es muß jedoch auffallen, daß in Hittorf'schen Röhren die Rotationserscheinung schon vor dem Auftreten der Kathodenstrahlen eintraten und vor dem Verschwinden derselben schon aufhörten.

Grätz zeigte nun zunächst, daß auch durch Röntgenstrahlen Rotationen hervorgerufen werden können, die nur auf Grund der oben angeführten Annahme von Heydweiler erklärbar sind. Es wurden theils dielektrische Körper (Kugeln, Glocken), theils metallische Scheibchen, die an einem Ebonitstück befestigt waren, auf Spitzen gesetzt und zwischen zwei Condensatorplatten gebracht. Sie bleiben in Ruhe, wenn der Condensator geladen ist. Bestrahlt man das elektrische Feld zwischen den Condensatoren durch eine Röntgenröhre, so beginnt die Rotation und dauert so lange, als die Bestrahlung dauert. Es ist gleichgiltig, von welcher Seite her die Strahlen kommen, und der Sinn der Rotation ist unbestimmt und hängt von der Anfangstendenz ab, so lange die Röhre eine größere Entfernung vom rotirenden Körper hat. Der Vorgang ist der, daß die Luft durch die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen leitend wird, infolgedessen gleichnamige Elektricität von den Condensatorplatten auf die rotirenden Körper durch Leitung übergeführt wird. Diese Ladungen des Körpers und die der

1) Ann. d. Phys. Bd. 1 S. 648 1900.

gegenüberliegenden Condensatorplatte stoßen sich ab, bei der Drehung wird dann die Ladung durch Leitung neutralisirt.

Nimmt man die Condensatorplatten kleiner (5 cm) und setzt die Röntgenröhre dementsprechend näher, so bleibt zwar der Rotationssinn von dielektrischen Körpern immer noch unbestimmt, aber an einem Ebonitstück aufgehängte Metallscheibchen zeigen jetzt eine bestimmte Drehungstendenz. Umkehrung des Feldes bewirkt jetzt bei dem letzteren eine Umkehrung des Drehungssinns und ebenso wird dieser umgekehrt, wenn man bei ungeändertem Felde die Röntgenröhre einmal rechts oder einmal links von dem Condensator aufstellt. Die Drehung erfolgt immer so, daß sie von der positiven Platte über die Röntgenröhre zur negativen Platte geht. Nur, wenn die Röntgenröhre genau von oben senkrecht über der Mitte des rotirenden Körpers ausstrahlt, ist der Drehungssinn unbestimmt. Hier wirkt also offenbar die negativ geladene Wand der Röntgenröhre mit, welche die positiv geladenen Theile der rotirenden Körper anzieht, nachdem sie deren Ladung noch durch Influenz verstärkt hat. Das letztere ist bei dielektrischen Körpern nicht der Fall, daher ist hier der Rotationssinn unbestimmt. Die Anziehung der negativ geladenen Röhrenwand und der positiv geladenen Seite des Rotationskörpers reicht noch nicht aus, um eine bestimmte Drehung hervorzubringen.

Ersetzt man nun aber die eine Condensatorplatte durch eine Kugel und bringt die Röntgenröhre noch näher heran, so wird der Drehungssinn auch bei den elektrischen Körpern ein bestimmter und erfolgt stets in der oben angegebenen Weise.

Schließlich wird aber der Condensator überhaupt überflüssig. Es genügt, wenn man den rotirenden Körper einfach in der Luft den Röntgenstrahlen aussetzt. Die Rotation ist sehr lebhaft und der Drehungssinn unbestimmt. Der negativ geladene Wand der Röhre ladet den gegenüberstehenden Theil des rotirenden Körpers und stößt ihn ab. Die Ladung des letzteren wird bei der Rotation durch Leitung der Luft wieder weggeführt. Daß man es hier nicht mit Stößen von weggeschleuderten Theilchen zu thun hat, zeigt sich dadurch, daß zwischengeschaltete für Röntgenstrahlen durchlässige Körper (Aluminiumscheibe, Ebonitplatte) jede Drehung unmöglich machen. Ein in die Nähe des rotirenden Körpers gestellter isolirter oder nicht isolirter Metallstab beein-

flußt den Sinn der Drehung sofort dadurch, daß er durch Influenz geladen wird und seine Ladung auf den Rotationskörper durch Leitung der Luft überträgt. Diese Ladung wird von der Röhrenwand angezogen, sodaß der Körper sich vom Stab nach der Röhre zu dreht.

Es ist wahrscheinlich, daß auch die durch Kathodenstrahlen im Innern der Hittorf'schen Röhre hervorgerufenen Rotationen nicht auf mechanische Wirkungen, sondern auf ähnliche wie die oben besprochenen Vorgänge zurückzuführen sind.

Ueber mechanische Wirkung von Kathodenstrahlen hat Stark[1]) umfassende Versuche angestellt. Er ist der Meinung, daß Versuche mit Radiometern, wie sie z. B. Riecke angestellt hat, nicht frei von störenden Einflüssen sind. Namentlich schreibt er der Ladung der Wände, sowie der thermischen Einwirkung der Kathodenstrahlen solche zu. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang es ihm, die thermische Wirkung auf folgende Weise zu beseitigen. Eine Aluminiumscheibe wurde horizontal an einen Faden aufgehängt und von unten in schräger Richtung durch Kathodenstrahlen bestrahlt, so daß sie sich um eine zu ihrer Fläche senkrechte Achse drehte. Er erhielt bei einem Entladungspotential von 10000 Volt und einer Stärke des Kathodenstrahlenstroms $i = 10^{-7}$ Amp. eine Kraft von weniger als 10^{-4} Dynen. Stark bezeichnet seine Resultate selbst nur als vorläufige.

Auch über Reflexionen der Kathodenstrahlen hat Stark[2]) eine Arbeit veröffentlicht, welche seine früheren Untersuchungen, über welche in diesem Jahrbuch bereits berichtet wurde,[3]) fortsetzt. Es hat sich gezeigt, daß die früheren Versuche nicht einwandsfrei sind, da die Kathodenstrahlen auch durch das Gas zerstreut werden. Dieser störende Einfluß läßt sich, wie die Rechnung ergiebt, eliminieren, wenn man die Kathode verschiebbar macht. Die Kathodenstrahlen traten durch ein weites Diaphragma in einen Cylinder ein, der einen zweiten mit einem 4 mm weiten Diaphragma einschloß, aber von ihm isolirt war. In diesem Cylinder war der Reflector verschiebbar angebracht. Die Verschiebbarkeit wurde zuerst mit der in diesem Jahrbuch schon öfters erwähnten Vorrichtung von Wood ermöglicht. Die

1) Ann. d. Phys. Bd. 3 S. 101 1900.
2) Ebendas. Bd. 3 S. 75 1900.
3) S. d. Jahrb. Bd. 35. S. 94 1899.

Metalltheile überzogen sich aber dabei mit Quecksilber. Die Anordnung wurde daher so umgeändert, daß der Reflector von außen durch einen Magneten verschoben werden konnte. Auch jetzt gingen noch einige Strahlen theils durch Reflexion nach dem Eintrittsdiaphragma, theils durch mehrfache Reflexion verloren, indem sie dabei in den Reflector zurückgelangten. Diese Fehlerquellen wurden bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt. Die Zahlen, welche Stark so erhielt, waren größer als die in der früheren Arbeit erhaltenen. Das Reflexionsvermögen ändert sich nicht mit dem Entladungspotential.

Die Frage, welches die Träger der Elektricität bei ihrer Zerstreuung durch ultraviolettes Licht seien, ist noch nicht gelöst. Versuche Lenards, nachzuweisen, daß die Körper durch ultraviolettes Licht zerstäubt wurden, sind von Erfolg gewesen. Dagegen gelang es nicht, auch nur die geringsten Spuren des Stoffes, welcher die bestrahlte Kathode bildete, auf der Anode nachzuweisen, selbst als Natrium dafür verwendet wurde. Dagegen fand Righi, daß die entladende Wirkung des Lichtes in mehr verdünnter Luft zunächst zunimmt bis zu einem Maximum, welches bei demjenigen Drucke erreicht wird, „unter welchem die Luft am leichtesten elektrische Ladung annimmt", sodann aber wieder abnimmt. Ferner wird die auf einen unelektrischen Körper ausgeübte Wirkung des Lichts, ihn durch Austreiben der negativen Elektricität zur positiven Ladung zu bringen, mit zunehmender Verdünnung immer größer. Lenard kam infolgedessen zu der Ueberzeugung, daß das ultraviolette Licht Kathodenstrahlen erzeuge und stützte sie durch die folgenden Untersuchungen [1]). Es wurde ein Entladungsrohr mit zwei scheibenförmigen Elektroden aus Aluminium von 1·5 cm Radius versehen, welche parallel einander gegenüberstanden. Die erste derselben U wurde durch ein Quarzfenster hindurch bestrahlt, die zweite E war zur Erde abgeleitet. Als Lichtquelle diente der Funke eines größeren mit Leydener Flasche versehenen Inductoriums, welcher zwischen Zinkelektroden übersprang, um ultrariolettes Licht zu geben. Blenden verhinderten, daß andere Theile als die Aluminiumscheiben getroffen wurden. Das Entladnngsrohr wurde so weit ausgepumpt, daß es Entladungen nicht mehr

1) Ann. d. Phys. Bd. 2 S. 359 1900.

durchließ. Wurde die erste Elektrode U bestrahlt, so verliert sie eine negative Ladung augenblicklich, und auch dann noch, wenn eine Leydener Flasche hinzugeschaltet wird, verändert sich die Ladung sehr rasch. Positive Ladungen bleiben bestehen. Läßt man die Elektrode U ungeladen, so nimmt sie bei Bestrahlung eine positive Ladung bis zu 2·1 Volt an. Die Erscheinungen bleiben vollständig aus, wenn zwischen Lichtquelle und U ein dünnes Glimmerblatt eingeschaltet wird. Demnach ist auch in einem auf das äußerste verdünnten Raum Elektricität vorhanden, und zwar ist es nur die negative Elektricität, die sich dort zeigt. Diese Elektricitätsmengen, welche, wenn sie in Bewegung sind, die Kathodenstrahlen ausmachen, nennt Lenard Quanten. Die durch die Bestrahlung entweichenden Elektricitätsmengen hängen nur so lange von der Spannung ab, als diese klein ist, wie die folgende Tabelle zeigt:

Potential der bestrahlten Elektrode.	Entweichende Elektricitätsmenge.
—45 000 Volt	$24{\cdot}5{\cdot}10^{-10}\ \frac{\text{Coul}}{\text{sec}}$
—25000	26·6
—8900	22·5
—4100	24·8
—3100	24·5
—1300	24·5
—500	23·4
—120	21·9
—14	19·9
—9	15·9
—1	7
0	4
+1	4
+2·1	0

Dieses eigenthümliche Verhalten erklärte Lenard damit, daß bei nicht genügender Spannung der Elektrode zwar die Ausstrahlung unverändert besteht, aber ein Theil der ausgestrahlten Quanten durch deren eigenen Kräfte zur Elektrode zurückgeht. Die Constanz der Ausstrahlung findet nur im absoluten Vacuum statt. Bei höheren Drucken, selbst schon bei 0·002 vom Quecksilberdruck, wächst die Ausstrahlung mit zunehmender Spannung.

Nach Righi nehmen in gewöhnlicher Luft die Quanten den Weg der Kraftlinie, in verdünnter gehen sie in geraden Linien.

Läßt man die durch Belichtung erzeugten Strahlen durch ein Diaphragma in der Elektrode E gehen, so laden sie eine dieser Oeffnung direct gegenüberliegende Elektrode negativ. Sie sind ferner wie die Kathodenstrahlen magnetisch ablenkbar. Das ist auffallend, da es unmöglich ist, durch Anwendung von elektrischer Kraft allein Kathodenstrahlen zu erzeugen. Selbst bei den höchsten Potentialen erfolgt keine Ladung. Die Strahlungsgeschwindigkeit der Strahlen ist kleiner als je vorher beobachtet. Sie beträgt (bei einer Potentialdifferenz von 607 Volt) etwa $^1/_{30}$ der Luftgeschwindigkeit, nämlich $0{\cdot}12.10^{10}$ cm sec^{-1}.

Je höher die Spannung von U ist, umsomehr verlaufen die Strahlen geradlinig. Bei niedrigen Spannungen verlaufen sie nach allen Richtungen.

Ferner bewirkte Verstärkung des Magnetfeldes eine zunehmende Verminderung der Ausstrahlnng, die schließlich fast ganz unterdrückt werden konnte. Dies erklärt Lenard so, daß durch das Magnetfeld die Quanten gezwungen werden, in Kreisen zu laufen, deren Radius bei genügend starkem Felde so klein wird, daß die Bahn zur Ausgangselektrode zurückkehrt. Das Magnetfeld, welches die erste zurückkehrende Bahn erzeugt, ist 6 CGS. Dem entspricht eine Strahlungsgeschwindigkeit von $v_0 = 10^8$ cms^{-1}. Diese Anfangsgeschwindigkeit wird mit der Potentialdifferenz beschleunigt. Ein Stillstand der Entladung tritt nach der oben angeführten Tabelle auch ein, wenn die Elektrode U mit $+ 2{\cdot}1$ Volt geladen ist. Nach der Gleichung $v_0 = \sqrt{2 P \frac{E}{\mu}}$, worin P das Potential und $\frac{E}{\mu}$ das Dichteverhältniß der geladenen Theilchen, d. h. elektrische Ladung durch Masse derselben bedeutet, so erhält man ebenfalls $v_0 = 10^8$ cm sec^{-1}.

Röntgenstrahlen. — Ueber die Einwirkung einer Funkenstrecke auf Entstehung der Röntgenstrahlen hat Winkelmann[1]) Untersuchungen veröffentlicht. Nach Untersuchungen von Campanila und Stromei, sowie von Röntgen[2]) selbst, kann man selbst bei ziemlich hohen Drucken Röntgenstrahlen erhalten, wenn man vor die Röhre eine Funken-

1) Ann. d. Phys. Bd. 2. S. 757. 1900.
2) S. dies. Jahrb. Bd. 34. S. 207. 1898.

strecke schaltet. Winkelmann hat dies näher untersucht. Er benutzte ein Inductorium von 50 cm Schlagweite mit Wehnelt-unterbecher. Die Funkenstrecken wurden in Maschinenöl erzeugt. Der Maximaldruck, bei dem noch Röntgenstrahlen auftraten, hängt von der Länge der Funkenstrecke, von dem Umstande, ob die Funkenstrecke vor die Kathode oder die Anode geschaltet ist, von der Natur des Gases und den Dimensionen der Röhre und dem Elektrodenabstand ab.

Eine kugelförmige Röhre von 10·5 cm Durchmesser und 9 cm Elektrodenabstand zeigte noch bei 1·7 mm Quecksilberdruck Röntgenstrahlen, wenn eine Funkenstrecke von 1·5 cm Länge vorgeschaltet war. Die Röntgenstrahlen waren selten, wenn die Funkenstrecke zwischen Inductor und Kathode lag. Verändert man den Druck, so werden die Röntgenstrahlen stärker. Die Röntgenstrahlen gingen sowohl von der Anode, als von einer Stelle der Glaswand hinter der Kathode aus. Füllte man die Röhre mit Wasserstoff, so konnte man bis zu einem Quecksilberdruck von 8 mm gehen.

Bei einer zweiten kugelförmigen Röhre von 8 cm Durchmesser und nur 0·8 cm Elektrodenabstand waren noch Röntgenstrahlen sichtbar bei 2·3 mm Druck, aber nur, wenn die Funkenstrecke in der Kathode lag. Bei 0·6 mm Druck zeigten sich auch Röntgenstrahlen, wenn sie an der Anode lag. Bei Wasserstofffüllung konnte man bis 8 mm Druck gehen, wenn die Funkenstrecke an der Kathode lag.

Eine cylinderförmige Röhre von 3 cm Durchmesser und 0·5 cm Elektrodenabstand ließ einen Druck von 6·4 mm zu bei Kathodenstellung der Funkenstrecke. Bei 8 cm Elektrodenabstand mußte der Druck bis 1·5 heruntergehen, ehe Röntgenstrahlen auftraten. Mit Wasserstofffüllung gestattete die erste der beiden Röhren einen Druck von 13, die zweite von 11 mm.

Für dieselben beiden Elektrodenabstände wurden zwei Röhren mit 1 cm Durchmesser hergestellt. Sie zeigten beide bei 4·3 mm noch Röntgenstrahlen. Dagegen verhielten sie sich für Wasserstoff verschieden. Die erste gab noch bei 16 mm Druck Kathodenstrahlen, die zweite sogar noch bei 30 mm.

Es wurde nun bei denselben Elektrodenabständen der Durchmesser der Röhren bis auf 0·5 cm vermindert. Für Luft ergaben sich 8·7 mm bezw. 10 mm als Maximaldruck, bei dem noch

Röntgenstrahlen auftreten. Bei Wasserstoff erhielt man bei kleinem Elektrodenabstand 14 mm Maximaldruck, bei größerem 12 mm. In allen diesen Fällen lag die Funkenstrecke an der Kathode. Mit abnehmendem Druck wurden auch Röntgenstrahlen erzeugt, wenn die Funkenstrecke an der Anode liegt, doch sind sie schwächer. Nimmt der Druck noch weiter ab, so wird der Unterschied kleiner und verschwindet bei 2 mm. Die Röntgenstrahlen gehen immer sowohl von der Anode als auch von der hinter der Kathode gelegenen Glaswand aus.

Demnach ergeben sich folgende Resultate.

Der Maximaldruck hängt ab:

a. von der Länge der Funkenstrecke. Diese wird unter Oel erzeugt. Ihre Länge wechselte zwischen 1 und 2 cm. Für jeden Versuch muß die günstigste Länge ermittelt werden.

b. von der Lage der Funkenstrecke. Bei den höchsten Drucken sieht man nur dann Röntgenstrahlen, wenn die Funkenstrecke zwischen Kathode und Inductor liegt. Wird der Gasdruck kleiner, so lassen sich auch Röntgenstrahlen wahrnehmen, wenn die Funkenstrecke zwischen Anode und Inductor liegt; die Röntgenstrahlen sind aber in diesem Falle schwächer. Bei weiter abnehmendem Druck wird die Intensitätsdifferenz der Röntgenstrahlen für die eine oder die andere Lage der Funkenstrecke immer kleiner, bis sie zuletzt ganz verschwindet.

c. von der Natur des eingeschlossenen Gases. Untersucht wurden Luft, Wasserstoff und Kohlensäure. Unter sonst gleichen Umständen ließ Wasserstoff immer einen größeren Druck zu, als die beiden anderen Gase. Der Unterschied variirt aber mit den Dimensionen der Röhre ganz bedeutend. Das Verhältniß der Maximaldrucke von Wasserstoff und Luft lag zwischen 7·0 und 1·2. Die beiden Gase Luft und Kohlensäure zeigen nur einen sehr geringen Unterschied und zwar in dem Sinne, daß Luft einen etwas größeren Druck als Kohlensäure gestattet.

d. von den Dimensionen der Röhre. Je enger die Röhre ist, um so größer wird im allgemeinen (aber nicht ausnahmslos) der zulässige Maximaldruck. Bei Luft konnte man in der engsten Röhre (0·5 cm Durchmesser) bis zu einem Druck von 10 cm Quecksilber ansteigen. Bei Wasserstoff lag dagegen der Maximaldruck schon bei einem Röhrendurchmesser von 1 cm, er war hier 30 mm Quecksilber. Die enge Röhre von 0·5 cm gestattete bloß

einen Druck von 14 mm. Der Abstand der Elektroden ist bei weiten kugelförmigen Röhren (innerhalb der Grenzen 9 cm und 0·8 cm für den Elektrodenabstand) ohne nennenswerthen Einfluß. Werden die Röhren enger, so tritt der Einfluß der Elektrodenabstands deutlich auf, ohne aber bei weiterer Abnahme des Durchmessers sich gleichmäßig zu verhalten. Für Luft (Kohlensäure verhält sich ganz ähnlich) findet man bei 3 cm Durchmesser einen kleinen Elektrodenabstand (0·5 cm) günstiger, als einen großen (8 cm), bei 1 cm Durchmesser wurde ein Unterschied nicht constatirt; bei 0·5 cm Durchmesser hat sich das Verhältniß umgekehrt, indem hier der kleine Elektrodenabstand ungünstiger war als der große. Für Wasserstoff hat man bei 3 cm Durchmesser ähnliche Verhältnisse, wie für Luft. Nur ist der Einfluß des Elektrodenabstands viel kleiner. Bei 1 cm Durchmesser ist der Elektrodenabstand entschieden günstiger; bei 0·5 cm Durchmesser ist der Einfluß des Elektrodenabstands gering. Die Umkehr des Einflusses des Elektrodenabstands, die für Luft erst bei 0·5 cm Durchmesser eintrat, zeigt sich also für Wasserstoff schon bei einem größeren (1 cm) Durchmesser.

Um das Gesetz, welches schon Röntgen aufstellte, daß die Strahlung einer Röntgenröhre mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt, zu prüfen, hat Precht[1]) photographische Aufnahmen in verschiedenen Entfernungen mit verschiedenen Expositionszeiten gemacht. Er stellte die Platten in den Entfernungen 20, 40, 60 cm auf und belichtete 1, 4, 9 bezw. 100, 400, 900 Sec. Die Schwärzungen sind gleich, wenn sich die Expositionszeiten wie die Quadrate der Entfernungen verhalten. Man kann also kleine Intensitäten durch längere Expositionszeiten compensiren.

Beim Abstand von 20 cm hat er für Expositionen zwischen 1 und bis 225 folgende Schwärzungen erhalten:

Zeit.	Schwärzung.	Zeit.	Schwärzung.	Zeit.	Schwärzung.
1	20·3	36	56·4	121	76·1
4	27·2	49	60·0	144	77·1
9	32·3	64	63·9	169	80·5
16	39·9	81	70·1	199	80·5
25	44·2	100	73·1	225	83·2

1) Archiv f. wissensch. Photographie Bd. 1 S. 260. 1899. Ref. Beibl. Bd. 24 S. 114. 1900.

Es ergiebt sich mit für die Verhältnisse genügender Uebereinstimmung, daß die Schwärzungen gleichviel zunehmen, wenn die Expositionszeiten wie die Quadrate der Entfernungen wachsen.

Radium. — Verhalten des Radiums bei tiefer Temperatur. Behrendsen[1]) hat darüber bereits früher Untersuchungen angestellt[2]). Er fand in einem Sublimationsprodukt aus Pechblende eine Verminderung der Entladungsfähigkeit. Er hat die Versuche jetzt mit einem Radiumpräparat wiederholt. Es war nicht sehr empfindlich. Der Leuchtschirm wurde nicht erregt und zeigte nur dicht vor das im Dunkeln ausgeruhte Auge gehalten ein schwaches Leuchten. Das Radium stammte von Elster und Geitel.

Es wurde etwa 1/3 bis 1/2 g der Substanz in ein Reagenzglas gebracht, das mit einem paraffinirten Kork luftdicht verschlossen war. Durch diesen ging ein Draht hinein, der ein kreisrundes Scheibchen aus Platin trug. Außerdem führten durch den Kork noch zwei Glasröhren, durch welche der Raum mit getrockneter Luft gefüllt werden konnte. Die Platinscheibe hatte etwa 14 cm Abstand vom Radium und war an ein Elektrometer angeschlossen. Es wurde geladen und die Zeit bestimmt, innerhalb deren die Theilstriche 80 bis 30 mm durch das Fernrohr hindurchgingen. Bei Zimmertemperatur ergab sich dabei

Theilstriche	80	70	60	50	40	30
Secunden	0	6·5	14	22·2	32·2	44·2

Das Reagenzglas wurde nun in flüssige Luft gebracht, so daß es völlig von dieser umgeben war. Es ergab sich:

Theilstriche	80	70	60	50	40	30
Secunden	0	14	30	52	78	110

Die Entladungswirkung war also sehr wesentlich zurückgegangen. Nach einigen Stunden wurde wieder bei normaler Temperatur beobachtet.

Theilstriche	80	70	60	50	40	30
Secunden	0	5·5	11·8	19	27·3	38·1

Es war also eine Beschleunigung gegen den Anfangszustand eingetreten. Am folgenden Tage war der letztere aber wieder erreicht.

---

1) Ann. d. Phys. Bd. 2 S. 335. 1900.
2) S. dies. Jahrb. Bd. 36 S. 212. 1900.



Ueber das Spectrum des Radiums berichtet Runge[1]). Bekanntlich beruht die Vermuthung, daß man es bei den Versuchen des Ehepaars Curie mit einem neuen Element zu thun hat, auf spectroskopischen Untersuchungen von Demarcay[2]). Runge hält die Messungen von Demarcay für ungenau und wiederholte sie an einem Präparate von Giesel. Er konnte dabei nur drei von den 15 Linien, die Demarcay fand, als neue Linien constatiren. Die übrigen deckten sich mit Chlorbariumlinien. Das Präparat bestand im wesentlichen aus dieser Substanz. Im Folgenden ist eine Liste der Linien gegeben.

Runge.		Demarcay.		Bemerkungen.
Wellenlänge.	Mittlerer Fehler.	Wellenlänge.	Mittlerer Fehler.	
4826·14	0·06	4826·3	10	
		4726·9	5	Auch im gewöhnlichen BaCl. Ba 4726·63 nach Kayser und Runge.
		4699·8	3	Auch im gewöhnlichen BaCl. Ba 4700·64 nach Kayser und Runge.
		4692·1	7	Auch im gewöhnlichen BaCl. Ba 4691·74 nach Kayser und Runge.
4682·346	0·009	4683·0	14	
		4641·9	4	Auch im gewöhnlichen BaCl.
		4627·4	4	Auch im gewöhnlichen BaCl. Ba 4628·45 nach Kayser und Runge.
		4600·3	3	Auch im gewöhnlichen BaCl. Ba 4600·02 nach Kayser und Runge.
		4533·5	9	Nicht zu sehen.
		4458·0	3	"
		4436·1	8	"
		4364·2	3	"
		4340·6	12	"
3814·591	0·016	3814·7	16	
		3649 6	12	Auch im gewöhnlichen BaCl.

Die relativen Intensitäten schätzt Runge ebenso wie Demarcay, aber des letzteren absolute Intensitäten scheinen größer gewesen zu sein, darum sah er Linien, die Runge nicht sah.

1) Ann. d. Phys. Bd. 2 S. 742. 1900.
2) S. dies. Jahrb. Bd. 36. S. 206. 1900.



Die Spectra wurden mit Rowland'schen Concavgittern photographirt und dadurch erhalten, daß ein Platindraht in der Substanz galvanisch glühend gemacht wurde und auf diese Weise eine Perle ansetzte. Bei der Aufnahme wurde er auch galvanisch erwärmt und diente als Anode der Funkenstrecke.

Das Ehepaar Curie[1]) fand, daß Radiumstrahlen die Luft ozonhaltig machen. Schwach leuchtende Präparate wirken meist stärker als stark leuchtende. Glasflaschen, in denen Radium aufbewahrt wird, werden zersetzt. Sie färben sich erst violett, dann schwarz. Das Glas darf kein Blei enthalten.

Bariumplatincyanür wird durch Radiumstrahlen braun gefärbt. Enthält diese Substanz selbst Radium, so bräunt sie sich unter dem Einfluß der eigenen Strahlen. Trockenes Chlorbariumradium ist zunächst weiß. Im Verlauf der Zeit wird es activ und bräunt sich.

Ferner bemerkten sie[2]), daß eine Platte, die wenige Millimeter über Radium und Polonium befestigt wurde, nach einiger Zeit selbst radioactiv war und die Elektricität zerstreute. Die Radioactivität der Platte nimmt mit der Zeit zu und erreicht schließlich bei einer Exposition von mehreren Stunden einen Grenzwerth. Die Platte behielt ihre Radioactivität mehrere Tage bei, allmählich verschwindet letztere asymptotisch. So betrug die Strahlungsfähigkeit drei Stunden nach Aufhören der Wirkung des Radiums nur noch $^1/_{12}$ des Anfangswerthes. Die inducirte Radioactivität war sogar 50 mal so stark als die des Urans. Es wurden untersucht: Zink, Aluminium, Messing, Blei, Platin, Wismuth, Nickel, Papier, Bariumcarbonat, Wismuthsulfür. Bei allen war die inducirte Radioactivität von gleicher Größenordnung. Die Platten behielten ihre Wirkung bei, auch wenn sie mit Wasser abgewaschen waren. Es konnte also keine radioactive Substanz als Staub oder Dampf übergegangen sein. Wenn man Radium in einem allseitig verschlossenen Kasten mit Aluminiumboden brachte und auf diesen die Substanzen legte, so wurden sie 17 mal stärker activ als Uran. Legt man aber die Substanzen direct auf das Radium, so erhält man eine mehrere 100 mal so große Activität als bei Uran.

---

1) Compt. Rend. Bd. 129 S. 823. 1899.
2) Ebendas. Bd. 129. S. 714. 1899.

Giesel[1]) stellte radioactive Substanzen auf folgendem Wege her. Er setzte etwas Wismuthchloridlösung zu stark activem Bariumchlorid oder Bromid und fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff. Das Schwefelwismuth ist dann activ.

Auch er beobachtete, daß Bariumplatincyanür durch Einwirkung seiner eigenen Strahlen braun gefärbt wird. Doch tritt dies nur bei einem Haufen Krystalle und nicht bei einem einzelnen auf. Steinsalz und Bromkalium werden durch die Radiumstrahlen braun und blau gefärbt wie durch Kathodenstrahlen.

Die magnetische Ablenkbarkeit der Radiumstrahlen ist vielfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen.

Zunächst hat Becquerel[2]) Messungen gemacht. Er arbeitete im luftverdünnten Raum bei Drucken von 7 mm, 2 mm, 0·1 mm Quecksilber und im vollkommenen Vacuum. Es fand stets Ablenkung statt und sie war stets die gleiche. Umkehrung der Pole des Magnetfeldes kehrte die Ablenkung um. Strahlen, die von verschiedenen, auch verschieden stark activen Substanzen ausgingen, waren gleich stark ablenkbar. Die Curven, welche die abgelenkten Radiumstrahlen beschreiben, sind, wie bei den Kathodenstrahlen, Kreise, wenn sie senkrecht zu den Kraftlinien fortschreiten, Spiralen, wenn sie gegen diese geneigt sind. Wenn m die Masse der fortgeschleuderten Theilchen ist, e deren Ladung und v ihre Geschwindigkeit, so ist in einem Felde von 4000 CGS-Einheiten $\frac{m}{e} v = 1500$. Bei Kathodenstrahlen ergab sich nach den bisher vorliegenden Messungen $\frac{m}{e} v = 1030$ bis 1273.

Wenn die im Magnetfelde umgebogenen Strahlen die photographische Platte schneiden, so müßten sie elliptische Bilder geben, welche am äußeren Rande scharf, am inneren diffus begrenzt sind. Es ist aber in Wirklichkeit gerade umgekehrt. Sie sind innen scharf begrenzt und außen diffus. Dies deutet auf eine Dispersion der Radiumstrahlen.

Schaltet man in den Weg der Strahlen erst das Papier, in welches die Platte eingewickelt ist, dann Aluminium, endlich

1) Verh. d. deutsch. Phys. Gesellsch. Bd. 2. S. 9. 1900.
2) Compt. Rend. Bd. 130 S. 206. 1900.

Kupfer, so entstehen schärfere in einander gelagerte Ellipsen. Die Radien dieser Ellipsen sind für Felder von ca. 2400 CGS-Einheiten 12·2 mm, 16·5 mm und 24 mm. Legt man das Aluminium auf das Radium selbst statt auf die photographische Platte, so ist der elliptische Ring an derselben Stelle, wie ohne Aluminium. Aluminium läßt also gewisse Strahlen, nachdem sie einen Weg von 2 cm zurückgelegt haben, nicht mehr durch, während es ihren Durchgang nicht hindert, wenn es direct auf dem Radium liegt.

In einer weiteren Untersuchung [1]) ist die Versuchsanordnung so getroffen, daß die Platte nicht mehr eingewickelt zu werden braucht. Das Feld war homogener.

Es waren, wie früher, die Strahlen am wirksamsten, welche die Platte in der Nähe der Contactstelle bei ihrem Einfall schneiden. Aluminium ist durchlässig und sendet keine secundären Strahlen aus.

Auch das Resultat, daß die Absorption bei verschiedener Lage der absorpirenden Schirme dieselbe war, wurde bestätigt.

Die einzelnen Strahlen werden durch H ϱ unterschieden. Dabei bedeutet H die Feldstärke, ϱ den Krümmungsradius der Strahlen. Die folgende Tabelle enthält die Werthe von H ϱ für Strahlen, welche die Absorption begrenzen, die Schirme sind durchsichtig für Strahlen, welche größere Werthe von H ϱ besitzen.

	Dicke	H ϱ
Papier	0·065	650
Aluminium	0·010	350
	0·100	1000
	0·200	1480
Glimmer	0·025	520
Glas	0·155	1130
Platin	0·030	1310
Kupfer	0·085	1740
Blei	0·130	2610

Die Zahlen sind von derselben Größenordnung, wie bei den Kathodenstrahlen. Die ablenkbarsten werden am stärksten absorbirt.

Strutt [2]) fand, daß, um Radiumstrahlen abzulenken, ein

1) Compt. Rend. Bd. 130. S. 372. 1900.
2) Proc. Roy. Soc. Bd. 66. S. 75. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 330. 1900.

Feld von 5000 CGS-Einheiten nöthig ist. Für Kathodenstrahlen ist diese Größe 300, für Röntgenstrahlen würde sie 65 000 000 Einheiten sein.

Becquerel[1]) legte auf den einen Polschuh eines Elektromagneten die radioactive Substanz. Auf den zweiten, welcher dem ersten gerade gegenüberstand, wurde ein fluorescirender Schirm oder die photographische Platte gebracht. Wenn der Magnet nicht erregt ist, so ist die Fluorescenz oder die photographische Wirkung schwach. Es erscheint ein großer leuchtender Fleck. Wird der Magnet erregt, so ist der Fleck viel kleiner und intensiver. Die Strahlen gingen hier den Kraftlinien parallel.

Wurde die Versuchsanordnung so getroffen, daß die Strahlen senkrecht zu den Kraftlinien gingen, so tritt deutliche Umbiegung der Strahlen wie bei den Kathodenstrahlen ein.

P. Curie[2]) fand, daß die von einem Radium- oder Poloniumpräparat ausgehenden Strahlen ohne Einwirkung des Magnetfelds durch das Feld eines Condensators hindurchgehen, dessen eine Platte mit einem Elektrometer verbunden ist. Die Stärke der Strahlen wird durch den Ausschlag des letzteren gemessen. Jedoch ergiebt sich, daß ablenkbare und nicht ablenkbare Strahlen vorhanden sind. Die Letzteren werden von der Luft sehr stark absorbirt, sie sind also nicht sehr weit von der Substanz schon nicht mehr bemerkbar. Durch eine Aluminiumschicht von 0·01 mm Dicke werden die nicht ablenkbaren Strahlen verschluckt. Verschiedene Präparate verhalten sich sehr ähnlich.

Poloniumstrahlen von Becquerel'schen oder Curie'schen Präparaten waren nicht ablenkbar; Giesel'sche dagegen waren es.

Frau Skl. Curie[3]) beobachtete, daß die nicht ablenkbaren Strahlen weit weniger durchdringende Kraft besitzen, als die ablenkbaren und ganz anderen Gesetzen gehorchten. Für die ablenkbaren Strahlen nimmt die Absorptionsfähigkeit mit der Schichtdicke ab, wie bei den X-Strahlen. Bei den nicht ablenkbaren nimmt diese Größe dagegen zu. Der Absorptionscoefficient ist um so größer, je dicker die durchdrungene Schicht ist. Je weiter diese Strahlen durch Luft gegangen sind, um so stärker

1) Compt. Rend. Bd. 130. S. 969. 1900.
2) Ebendas. Bd. 130. S. 73. 1900.
3) Ebendas. Bd. 130. S. 76. 1900.

werden sie durch Aluminium absorbirt. Daß die Strahlen gradlinig waren, erwiesen Schattenversuche.

P. Curie und M. P. Curie[1]) stellten einem Radiumpräparate, das mit Aluminium bedeckt war, eine mit einem Elektrometer verbundene Metallplatte gegenüber. Um die Entladung durch die unter dem Einfluß der Radiumstrahlen leitend gewordene Luft zu vermeiden, war die Metallplatte von einer für Radiumstrahlen durchlässigen Schicht vollständig umgeben. Die nicht ablenkbaren Strahlen wurden absorbirt, zeigten auch keine Spur von Elektrisirung.

Die ablenkbaren Strahlen führen aber negative Elektricität mit sich. Sie würden, wenn die elektrische Ladung dieselbe wäre, wie bei der Elektrolyse, in 10 Jahren 3 Aequivalente in Milligrammen aussenden. Die Ladungen gehen durch Metalle und Dielektrica.

Ein elektrisch isolirtes Raumtheilchen würde sich in kurzer Zeit auf sehr hohes Potential laden. Es würde ein hinlänglich starkes Feld durch diese Ladung entstehen, um die Entfernung geladener ausgesandter Theilchen zu hindern. Röntgenstrahlen zeigen eine außerordentlich viel schwächere Wirkung.

Dorn[2]) fand eine Ablenkung der Radiumstrahleu, wenn er sie durch das Feld eines Kohlrausch'schen Condensators schickte. Die Ablenkung entsprach der von negativ geladenen Theilchen.

Auch J. Elster[3]) hat die Ablenkbarkeit der Radiumstrahlen constatirt. Er legt horizontal auf die Pole eines Elektromagneten den Leuchtschirm und darunter oder darüber das Präparat. Bei Erregung des Magneten wird die eine Hälfte des Leuchtschirmes dunkler, die andere heller.

Poloniumstrahlen sind weniger steif als Radiumstrahlen.

Radiumpräparate verlieren bei Erhitzung einen Theil ihrer Strahlungsfähigkeit und enthalten einen activen flüssigen Bestandtheil. Entwässert man actives Brombarium im Vacuumrohr, so schlägt sich ein ganz schwacher Beflug auf einem gekühlten

1) Compt. Rend. Bd. 130. S. 647. 1900.
2) Abhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Halle Bd. 22. S. 47. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 579. 1900.
3) Verh. Deutsch. Phys. Ges. Bd. 2. S. 5. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 580. 1900.

Glaskörper nieder, der sehr stark leuchtet. Seine Activität verschwindet mit der Zeit wieder. Dasselbe beobachtet man bei sehr stark activen Poloniumpräparaten. Radioactive Substanzen verlieren ihre Fähigkeit, Strahlen auszusenden, wie es scheint, um so rascher, je weiter die Bereicherung an strahlender Substanz fortschreitet.

Erhitzt man Brombarium im Vacuum anhaltend, so ist die Radioactivität nach dem Erkalten stark herabgesetzt, tritt aber bald wieder hervor.

Erhitzt man das Präparat am Platindraht im Bunsenbrenner, so erhöht sich die elektrische Zerstreuung im Beleuchtungsraum beträchtlich.

Eine Verspätung der Funkenentladung kommt unter dem Einfluß der Radium- und Poloniumstrahlen nicht zu stande.

Rubens und Aschkinass [1]) beschreiben Vorlesungsversuche über die magnetische Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen. Sie benutzen die von Elster und Geitel beschriebene Wirkung auf eine Funkenstrecke [2]). Zu ihr parallel schalten sie eine zweite Funkenstrecke mit gleichgroßen Kugeln. Die Funkenstrecke von Elster und Geitel besteht aus einem abgerundeten Stab als positiver und einer Kugel von 25 cm Durchmesser als negativer Elektrode. Diese Funkenstrecke A wird so lang gemacht, daß kein Funkenübergang stattfindet. Die zweite zu A parallele Funkenstrecke B wird so eingestellt, daß stetig Funken überspringen. Bestrahlt man A, so erlöschen die Funken auch in B, Bestrahlung von B ist ohne Einfluß.

Die radioactive Substanz befand sich im Innern eines 5 cm weiten und 12 cm tiefen Bleirohrs. An der Rohrmündung waren zwei Zapfen befestigt, die in die durchbohrten Polschuhe eines Ruhmkorff'schen Magneten gesteckt wurden, so daß das Rohr um seine horizontale Axe gedreht werden konnte. Die Verlängerung der Axe des Bleirohrs traf auf A. Ohne Erregung des Magneten traten keine Funken auf, bei Erregung war das der Fall, die Strahlen waren abgelenkt. Beim Drehen um die Axe zeigten sie sich wieder. Die Ablenkbarkeit der Strahlen ist eine ziemlich große.

---

1) Verh. Deutsch. Phys. Ges. Bd. 2. S. 13. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 581. 1900.

2) S. dies. Jahrb. Bd. 36. S. 213. 1900.

Auch Meyer und Schweidler[1]) sind zu ähnlichen Resultaten gekommen. Sie maaßen dabei die Intensität der Strahlen durch den Elektricitätsverlust einer den Strahlen ausgesetzten isolirten mit dem Elektroskop verbundenen Kugel. Es zeigte sich, daß ein Gemisch von Strahlen vorhanden ist, die sich durch ihre Absorbirbarkeit unterscheiden, indem bei zunehmender Schichtdicke die procentuale Schwächung der Strahlung für gleiche Zwischen- oder Schichtdicke geringer wird.

Dieselben beiden Physiker haben auch Resultate Becquerels mit dem Leuchtschirm bestätigt[2]). Dieser fand, daß die Radiumstrahlen ein „Spectrum" besitzen, so daß die weniger abgelenkten Strahlen durchdringungsfähiger für einen absorbirenden Schirm sind, der sich in einiger Entfernung von der strahlenden Substanz befindet, während derselbe Schirm, unmittelbar an der Substanz angebracht, alle Ablenkungsgrade durchläßt.

Sie legten eine Platte von Ebonit, Stanniol, Kupfer, Zink u. s. w. unmittelbar unter das Präparat und beobachteten die von unten nach oben abgelenkten Strahlen mit einem Leuchtschirm; es zeigt sich eine Abdunkelung auf dem Schirm, die an dem äußeren, von den steiferen Strahlen beleuchteten, von vornherein schwächer fluorescirenden Stellen stärker merkbar ist. Wenn aber die abgelenkten Strahlen erst unmittelbar vor ihrem Auftreffen auf die Rückseite des Leuchtschirms durch dieselbe Platte aufgefangen werden, so ist der Schatten um so intensiver, je ablenkbarere Strahlen ihn hervorbringen.

Das Selbstleuchten der Präparate A und B von de Haen wird auch bei Eintauchen der Substanzen in flüssige Luft nicht verändert. Dasselbe zeigte sich bei Curie'schen Radiumbariumcarbonat sowohl für die Fluroescenzwirkung, wie für die Entladefähigkeit.

Endlich fanden sie die nachstehende Reihenfolge[3]) für die Absorptionsfähigkeit bei verschiedenen Präparaten, Körpern und Schichtdicken.

1) Wien. Anz. Nr. 26. S. 352. 1899. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 325. 1900.

2) Wien. Anz. 1900. S. 55. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 1205. 1900.

3) Sitzungsb. Wien. Akad. Bd. 109. Abth. II S. 92. 1900.

Schichtdicke:	50·10—3 mm		200·10—3	
Präparat von:	Curie	Giesel	Curie	Giesel
	Papier	Papier	Papier	Papier, Glas
	Zinn	Kupfer	Aluminium	Aluminium
	Kupfer	Zinn	Glas	Zink
	Palladium	Palladium	Cadmium	Cadminm
	Platin		Zink, Eisen	Zinn
			Zinn	Blei
			Palladium, Blei	
			Kupfer	

Schichtdicke:	300·10—3 mm	
Präparat von:	Curie	Giesel
	Papier	
	Aluminium	Glas
	Glas	Aluminium
	Cadmium	Zink
	Eisen, Zink	Cadmium
	Palladium, Blei	Blei
	Kupfer	

Strutt[1]) benutzte die Leitfähigkeit der Luft als Maaß für die Intensität der Radiumstrahlen. Für die schwer absorbirbaren, vom Magneten abgelenkten Strahlen berechnet er die Absorptionscoefficienten λ nach der Formel

$$v = v_0 \, e^{-\lambda d}$$

worin v_0 die Anfangs-, v die Endintensität und d die durchlaufene Schichtdicke. Ist δ die Dichte, so läßt sich folgende Tabelle aufstellen:

Material:	λ	δ	λ:δ	Material:	λ	δ	λ:δ
Platin	157·6	21·5	7·34	Glas	12·5	2·73	4·58
Blei	62·5	11·4	5·48	Aluminium	11·6	2·7	4·30
Silber	65·7	10·6	6·20	Celluloid	5·45	1·36	4·01
Kupfer	49·2	8·95	5·50	Ebonit	4·77	1·14	4·18
Eisen	52·2	7·76	6·74	Korton	3·84	1·0	3·84
Zinn	51·2	7·3	7·01	CO_2 (ges. Dampf)	0·0413	0·00758	5.54
Zink	40·3	7·2	5·58				
Glimmer	10·8	2·74	3·94				

Hier ist λ:δ leidlich constant, λ also nahe proportional der Dichte. Die Absorptionscoefficienten sind 500 mal so groß für die Kathodenstrahlen wie für Radiumstrahlen.

Ueber die Phosphorescenz, die durch Radium hervorgebracht wird,[2]) hat Becquerel Untersuchungen an-

1) Nature Bd. 61. S. 539. 1900.
2) C. R. Bd. 129. S. 912. 1899.

gestellt. Unter Radiumstrahlen leuchten diejenigen phosphorescirenden Substanzen, die durch ultraviolettes Licht und Röntgenstrahlen erregt werden. Es leuchten nicht diejenigen, die durch sichtbares Licht erregt werden, wie Rubin und manche Kalkspathe. Es geht aber die Erregung durch X-Strahlen und durch Radiumstrahlen nicht immer parallel. So leuchtete z. B. ein gewisser Diamant hell in den Radiumstrahlen, aber nicht in den Röntgenstrahlen., Urankaliumsulfat ist unter den Röntgenstrahlen heller als hexagonale Blende, unter den Radiumstrahlen aber weniger hell.

Es wurden auch relative photometrische Messungen angestellt. Mit und ohne Zwischenschaltung von schwarzem Papier ergaben sich die Helligkeiten:

	ohne	mit
Hexagonale Blende	13·36	0·04
Bariumplatincyanär	1·99	0·05
Diamant	1·14	0·01
Urankaliumsulfat	1·00	0·31
Fluorcalcium (grüner Chlorophan)	0·30	0·02

Die absolute Helligkeit verändert sich mit der Dicke der strahlenden Schicht.

Die absolute Helligkeit nimmt mit der Entfernung etwas schneller ab, als dem Quadrate der Entfernung entspricht.

Die obige Tabelle zeigt, daß, je nachdem eine Schicht zwischen die fluorescirende Substanz und das Radiumpräparat gehalten wird oder nicht, die Reihenfolge der Intensitäten sich ändert. Aluminium, schwarzes Papier, Glas, Ebonit, Kupfer absorbiren die Strahlen, die die verschiedenen fluorescirenden Substanzen erregen verschieden. Es wird wahrscheinlich jede der Substanzen durch eine besondere Strahlung erregt, wie dies schon bei den Lichtstrahlen der Fall ist. Die radioactive Substanz sendet also eine ganze Reihe durch ihre Absorptionsfähigkeit charakterisirter Strahlen aus. Flußspath leuchtet sehr lange nach, wenn er den Radiumstrahlen ausgesetzt war.

Flußspath verliert durch Erhitzen die Fähigkeit, zu thermoluminesciren. Der elektrische Funken ertheilt sie ihm wieder. Dasselbe thun die Radiumstrahlen.

Auch Becquerel beobachtete, wie Curie, daß eine große Anzahl von Substanzen unter dem Einfluß der Radiumstrahlen

für eine gewisse Zeit die Eigenschaft annehmen, geladene Körper zu entladen. Erhitzt man sie oder wäscht man sie ab, so geht diese Fähigkeit wieder verloren. Bei Urankaliumsulfat konnte jedoch die Erscheinung nicht beobachtet werden. Dagegen geht die Thermolumineszenzfähigkeit des Flußspaths durch Abwaschen nicht wieder verloren.

Dies spricht dafür, daß Kathodenstrahlen und Radiumstrahlen gleichartig sind.

Eine neue radioactive Substanz hat Debierne[1]) entdeckt. Er arbeitete mehrere 100 kg Pechblende auf und stellte in dem hauptsächlich aus Titan bestehendem Teil eine solche Substanz dar, die 5000 mal so wirksam ist als Uran. Die chemischen Eigenschaften der Substanz weichen von denen des Poloniums und des Radiums stark ab, die ausgesandten Strahlen sind aber den Polonium- und Radiumstrahlen ähnlich, jedoch leuchtet die Substanz nicht im Dunkeln.

Ferner stellte er ebenfalls aus Pechblende eine zum größten Theil aus Thorium bestehende Substanz dar[2]). Sie enthält wahrscheinlich ein neues Element, das Actinium. Die von ihm ausgehenden Strahlen erregen Fluorescenz, zerstreuen die Elektricität, wirken photographisch umd werden ebenso wie die Kathodenstrahlen theilweise vom Magneten abgelenkt. Actininm zeigt ferner schwach die permanente inducirte Radioactivität.

Debierne[3]) brachte in die Nähe von Actinium bzw. mit ihm in Berührung Chlorbarium. Dies geschieht am besten in einer Lösung sehr activen Actiniumsalzes. Man erhält dann direct oder beim Ausfällen mit Schwefelsäure äußerst active Chlorbariumpräparate. Die Radioactivität wächst mit wachsender Zeit der Berührung. Die Wirkung des künstlich activirten Präparats auf Leuchtschirme, auf die Leitfähigkeit der Luft und die photographische Platte sind genau dieselben wie beim natürlichen Präparat. Das künstliche Salz zeigt aber keine Radiumlinien im Spectrum. Seine Activität nimmt sehr schnell ab. Beim natürlichen Salz nimmt sie erst zu und bleibt dann constant.

1) Compt. Rend. Bd. 129. S. 593. 1899.
2) Ebendas. Bd. 130. S. 906. 1900.
3) Ebendas. Bd. 131. S. 333. 1900.

Rutherford[1]) hat das Verhalten von Thorverbindungen ausführlicher untersucht. Er fand, daß neben den Thorstrahlen radioactive Theilchen ausgesandt werden. Diese Emanation vermag Gase in ihrer Nähe zu ionisiren, dünne Metallbleche zu durchsetzen und leicht dicke Papierschichten zu durchdringen. Untersucht wurde Thoriumoxyd.

Wenn man auf elektrischem Wege die Strahlung durch dickeres Papier, d = 0·008 cm bestimmt, so ist die Entladungsgeschwindigkeit fast unabhängig von der Dicke. Ist aber die Dicke 0·0027 cm, so ändert sich die Entladungsgeschwindigkeit nach geometrischer Progression. Die Strahlung ist demnach homogen.

Führt man einen Luftstrom zwischen Thoriumoxyd und einer mit dem Elektrometer verbundenen Platte durch, so nimmt die Entladungsgeschwindigkeit schwach ab. Bei Uranstrahlen ist dies nicht der Fall.

In eine Röhre wurde ein Thoriumpräparat in Papier eingehüllt gebracht. Die Röhre lief in ein Metallgefäß mit durchbohrtem Boden, durch welchen eine isolirte Elektrode gesteckt war. Die Elektrode und das Metallgefäß ist mit dem einen Ende einer Batterie von 200 Volt Spannung verbunden, die Elektrode und der andere Pol der Batterie sind an Erde gelegt. Wenn durch das Rohr ein Luftstrom nach dem Metallgefäß geblasen wurde, so erreichte der Strom zwischen Elektrode und Metallgefäß nach einiger Zeit ein Maximum. Wurde die Luft jetzt abgesperrt, so hielt der Strom noch 10 Minuten lang an.

Die Stromstärke nimmt in geometrischer Progression mit der Zeit ab. Wenn nach der Theorie der Jonisation der Strom der Strahlungsintensität proportional ist, so sinkt diese in etwa einer Minute auf die Hälfte. Bei Erregung durch Becquerelstrahlen wäre dasselbe in dem Bruchtheil einer Secunde geschehen.

Ein elektrisches Feld hat auf die Bewegung der radioactiven Theilchen gar keinen Einfluß. Die Teilchen bewegen sich mit Geschwindigkeiten von noch nicht $10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ für den Gradienten $\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$. Die Theilchen scheinen daher ungeladen zu sein.

---

1) Phil. Mag. (5) Bd. 49. S. 1. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 582. 1900.

Die Emanation geht durch einen Baumwollenpfropf ohne Schwächung ihrer Wirkung, ebenso durch heißes oder kaltes Wasser und Schwefelsäure. Bei Jonen ist dies alles nicht der Fall. Ferner geht sie durch alle hinlänglich dünnen Metalle. Eine 0·006 cm dicke Glimmerplatte ist undurchdringlich. Die Emanation hat elektrische und photographische Wirkung. Von Wasserstoffsuperoxyd, welches ähnlich wirkt, unterscheidet sie sich dadurch, daß sie nicht selbst ionisirt, sondern ihre Strahlung.

Hüllt man Thoriumoxyd in Papier ein und bringt es in ein Gefäß, so ist die Emanation erst klein, wächst dann aber bis zu einem Maximum. Die Emanation diffundirt nur langsam durch Papier und ein stationärer Zustand tritt ein, wenn ebensoviele radioactive Centren entstehen, wie verschwinden.

Die Emanation von Thoriumoxyd wächst mit der Schichtendicke. Sie ist in Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Luft fast gleich und unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalte. Die Schnelligkeit der Entladung nimmt mit dem Drucke zu. Die Emanation scheint zwar bei allen Drucken gleich zu sein, aber die Jonisation nimmt mit dem Drucke ab.

Andere Substanzen senden keine radioactiven Theilchen aus.

Bei der Umwandlung von Nitrat in Oxyd unter Rothgluth wächst die Emanation und die Thorstrahlung aufs Mehrfache, durch ein starkes Glühen bis Weißgluth wird sie auf 1/20 reducirt. Thoriumoxalat und -Sulfat verhalten sich ähnlich, nur hat die Erwärmung einen kleineren Einfluß.

Die Emanation kann erstens von feinen Staubtheilchen herrühren, zweitens von einem Dampf aus den Thoriumverbindungen. Gegen die erste Hypothese spricht, daß die Emanation nicht als Condensationskern für Wasserdampf wirkt.

Die Thoriumverbindungen [1]) erzeugen unter gewissen Bedingungen auf allen festen Substanzen in ihrer Nähe Radioactivität. Die radioactiv gemachten Substanzen verhalten sich in Bezug auf ihre photographischen und elektrischen Eigenschaften, als ob sie mit einer Schicht von Uran oder Thor bedeckt wären. Rutherford bemerkte diese Erscheinungen dadurch, daß gute Isolatoren in Gegenwart von Thorverbindungen nicht mehr isolirten.

---

1) Phil. Mag. (5) Bd. 49. S. 161. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 718. 1900.

Rutherford kommt zu folgenden Resultaten:

1. Alle untersuchten Thorverbindungen erzeugen diese Radioactivität und zwar auf allen Körpern, wenn sie ungeladen sind. Sind sie geladen, so entsteht sie nur auf negativ geladenen Körpern. In starken Feldern concentrirt sie sich auf der Oberfläche von dünnen Drähten. Von den Thorverbindungen ist das Oxyd am wirksamsten, verliert aber bei längerem Erhitzen die Eigenschaft.

2. Die Erzeugung von Radioactivität ist nahe verknüpft mit der Gegenwart einer Emanation aus den Thorsalzen und bis zu einem hohen Grade davon abhängig.

3. Die in den Körpern erzeugte Radioactivität ist homogen und durchdringender als die Strahlung von Thor und Uran. Die Strahlung geht von der Oberfläche der Substanzen aus und ist unabhängig davon, ob die Substanz ein Leiter oder Nichtleiter ist und von der Natur der Oberfläche.

4. Die Strahlungsintensität ändert sich geometrisch mit der Zeit, sie sinkt auf 1/2 ihres Werthes in 11 Stunden. Die Abklingungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Concentration der Radioactivität oder der Natur der Substanz.

5. Die inducirte Radioactivität wächst erst nahe proportional mit der Expositionszeit, nähert sich aber bald einem Werthe, von dem an sie nur sehr langsam wächst.

6. Die Größe der inducirten Radioactivität auf einem Leiter in einer gegebenen Zeit hängt von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ab und nähert sich einem constanten Stand für große elektromotorische Kraft.

7. Die Bedingung der Radioactivität ist unabhängig vom Gasdruck, nur bei tiefen Drucken nimmt sie auf negativen Leitern mit dem Druck ab. Sie ist in Luft, Wasserstoff, Kohlensäure fast gleich.

8. Das Gewicht eines radioactiv gemachten Körpers ändert sich nicht. Die Strahlung auf einem Platindraht ändert sich nicht sehr durch Einsenken in eine heiße Flamme, kaltes oder heißes Wasser oder Salpetersäure. Chlorwasserstoff und Schwefelsäure entfernen schnell die Radioactivität. Beim Eindampfen der Lösungen bleibt der radioactive Theil zurück.

Zur Erklärung bieten sich drei Hypothesen dar:

a. daß die Radioactivität eine durch die Thorstrahlen erregte Phosphorescenz ist,
b. daß sie von positiven Gasionen herrührt, die sich niederschlagen,
c. daß radioactive Theilchen, die von dem Thor ausgehen, sich niederschlagen.

Von diesen Annahmen ist die dritte die wahrscheinlichste. Die einzige Schwierigkeit ist, anzugeben, wie die Theilchen eine positive Ladung annehmen, die sie zu den negativen Körpern führt. Die radioactive Substanz wird mit gleichförmiger Geschwindigkeit unabhängig von der Natur und dem Druck des Gases ausgesandt.

Es scheint nach einigen Versuchen, daß die radioactiven Theilchen sich erst positiv laden, wenn sie durch das Gas hindurch diffundiren. Da negative Jonen schneller als die positiven Jonen diffundiren, so hat man stets einen Ueberschuß von positiven Jonen im Gas und dessen Theilchen müssen positiv geladen werden. Die Abnahme der Radioactivität an der negativen Elektrode bei tiefen Drucken wird von der Thatsache herrühren, daß nicht genügende Jonen im Gase sind, um die Theilchen zu laden, die dann an die Wände gehen.

Im Gegensatz zu Curie und Becquerel fand Rutherford bei Uran, Radium und Polonium keine Emanation.

Ferner hat Owens bei Untersuchung der Thorstrahlen [1]) folgende Ergebnisse gefunden. Auch er studierte die entladende Wirkung der Strahlen. In einem größeren ganz verschließbaren Gefäß von Cylindergestalt ist unten eine horizontale Metallplatte B_1 aufgestellt, die mit dem einen Pol einer Accumulatorenbatterie verbunden ist. Ihr gegenüber steht eine parallele, an einem Stab verschiebbare Platte B_2. Sie ist mit zwei Quadranten des Elektrometers verbunden. Auf die Metallplatte B_1 wird die zu untersuchende Substanz ausgebreitet. Durch den Cylinder kann ein Luftstrom geschickt werden. Er kann auch ausgepumpt werden.

Aus dem Gang des Elektrometers kann man auf die Leitfähigkeit der Luft bezw. den Strom, der von B_1 nach B_2 geht, und damit auf die Stärke der Thorstrahlung schließen.

1. Bedingungen, von denen die Constanz der Strahlen abhängt. Unmittelbar nach dem Zusammensetzen

1) Phil. Mag. (5) Bd. 48. S. 360. 1899. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 584. 1900.

ist der Strom kleiner als später. Es rührt dies daher, daß die Luft noch nicht in Ruhe gekommen ist und daß, wie besondere Versuche zeigten, jede Strömung im Gase den elektrischen Strom schwächt.

2. Die Beziehung zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft ist ähnlich der für Luft, die Röntgenstrahlen ausgesetzt war. Mit wachsender elektromotorischer Kraft wächst die Stromstärke schnell und nähert sich dann einem Maximum, dem Sättigungsmaximum. Die Stromstärke ist unabhängig davon, ob B_1 positiv oder negativ ist. Bei gegebenem Druck ist die Stromstärke um so kleiner, je weiter die Platten abstehen.

Die Resultate ändern sich qualitativ nicht, wenn man das Thoroxyd mit einer Aluminiumschicht bedeckt.

Verschiedene Salze verhalten sich verschieden. Setzt man die Leitung bei Thoroxyd gleich 100, so ist sie beim Nitrat 18·5, beim Sulfat 17·5.

3. Arten der Strahlung giebt es sicher zwei, eine stark absorbirbare und eine schwach absorbirbare, da mit zunehmender Zahl von zwischengeschalteten Aluminiumschichten die Absorption erst schnell und dann sehr langsam abnimmt.

Nimmt man sehr dünne strahlende Schichten, so scheint nur eine Strahlung ausgesandt zu werden.

4. Eine selective Absorption konnte auch bei den Thorstrahlen wie bei den Röntgenstrahlen beobachtet werden, indem die Absorption von einer Aluminium- oder Papierschicht von deren Reihenfolge abhing.

5. Suspendirte Theilchen, wie Tabakrauch, vermindern die Stromintensität. Die Ionen geben wahrscheinlich an die Rauchtheilchen ihre Ladungen ab.

6. Mit dem Drucke nimmt von niedrigen Werthen an zunächst die Stromstäre zu und dann wieder ab. Das Maximum tritt unter verschiedenen Umständen bei verschiedenen Drucken ein, so bei einer dicken Thoroxydschicht und 1 cm weit abstehenden Platten bei 600 mm Quecksilber.

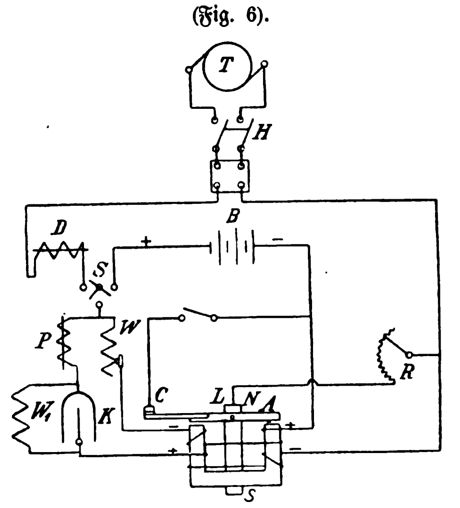
7. Für die Absorption der Thorstrahlen ergiebt sich, daß für Drucke zwischen 1/2 und 1 Atmosphäre, wenn der Abstand der Platten sich in arithmetischer Reihe ändert, die Stromstärke dies in umgekehrt geometrischer Progression thut. Bei höheren Drucken nimmt die Stromstärke nicht so schnell ab, da der Strom zum größeren Theil von stärker durchdringenden Strahlen erzeugt wird.

Bei constantem Plattenabstand ist der Strom, d. h. die Absorption nahezu proportional dem Drucke.

Ein Apparat, welcher gestattet, aus Wechselstromnetzen Gleichstrom zu entnehmen, wird von Franz Jos. Koch jr. beschrieben[1]). Die bisher verwendeten rotirenden Umformer, wie sie von mehreren Firmen geliefert werden, haben dann Nachtheile, wenn sie zum Laden von Accumulatoren verwendet werden sollen. Es kann nämlich dann der Strom nur geschlossen bleiben, wenn seine Spannung über der Spannung der Batterie liegt, liegt sie aber unterhalb dieses Werthes, so muß der Strom geöffnet sein. Es muß also der Strom in dem Momente geschlossen und geöffnet werden, wo seine Spannung gleich der der zu ladenden Batterie ist, d. h. dies muß in jeder Wechselstromperiode zweimal geschehen.

Diesen Moment sicher zu erreichen, ist naturgemäß sehr schwierig. Wird der Stromschluß bezw. die Stromöffnung nicht in dem Augenblick der Spannungsgleichheit geschehen, so treten Funken auf und die Contacte werden leiden oder zerstört werden und der Nutzeffect vermindert sich erheblich.

(Fig. 6).



Durch eine sinnreiche Construction hat Koch diesem Uebelstande abgeholfen. Sein Unterbrecher ist der Anker eines polarisirten Relais, welcher durch den Wechselstrom erregt wird. Der Anker A wird dann synchron zur Phase dieses Stroms schwingen, und in

---

1) Elektrot. Ztschr. Bd. 22. S. 853. 1901.

demselben Tempo bei C den Strom schließen bzw. unterbrechen. Dieser Contact C ist so gelegen, daß er dem Wechselstrom bei Stromschluß den Weg nach der zu ladenden Batterie B freigiebt. bei Stromöffnung verschließt. Der Wechselstrom wird dabei innerhalb einer jeden Periode einmal geschlossen und geöffnet. Da nun die Spulen des Relais Selstinduction haben und diese die Phase bekanntlich verzögert, da ferner der Anker Trägheit besitzt und das Eisen Hysteresis zeigt, so kann nicht ausbleiben, daß der Anker sich in seiner Bewegung verspätet und seine Bewegung gegen die Phase des Wechselstroms zurückbleibt. Es treten Funken am Unterbrecher auf, welche beweisen, daß der Stromschluß oder die Stromöffnung nicht im Nullwerthe der Wechselstromspannung erfolgen, Koch schaltet nun hinter den Erregerstrom für das Relais den Condensator K, welcher die Phase des Wechselstroms zeitlich verschiebt, also eine Voreilung der Phase hervorruft. Um diesen Condensator nicht auf die richtige Voreilung abstimmen zu müssen, was sehr umständlich und zeitraubend sein würde, nimmt Koch für ihn eine relativ kleine Capacität und corrigirt die dadurch hervorgerufene zu große Voreilung der Phase durch eine Drosselspule P mit variabler Selbstinduction. Durch Herausziehen oder Hineinschieben ihres Eisenkerns ist es in wenigen Minuten möglich, den Apparat auf funkenlosen Gang einzustellen. Die Dimensionen von K und P müssen so gewählt werden, daß nicht nur die Selbstinduction der Unterbrecherspulen, sondern auch die Hysteresis des Eisens und seine Trägheit unschädlich gemacht wird, d. h. die phasenverzögernde Wirkung von P muß von der Phasenvoreilung von K so viel übrig lassen, daß durch diesen Rest das Nachhinken des Ankers infolge der genannten Einflüsse gerade aufgehoben wird. Jetzt liegen die Unterbrechungs- und Schließungsmomente genau in dem Nullwerth der Wechselstromspannung; der Apparat arbeitet funkenlos. Da aber die Unterbrechung nicht in diesem Nullwerth, sondern in dem Augenblick erfolgen soll, in welchem Batteriespannung und Wechselstromspannung gleich sind, und da die Spannung der Batterie in B während des Ladens ansteigt, so muß der Apparat so eingerichtet sein, daß er automatisch die Schließungs- und Oeffnungsmomente mit der Zeit auf immer höhere Spannungswerthe hinaufrückt. Dies erreicht Koch durch eine secundäre Wickelung der Relaisspulen, die der primären

Erregerwickelung entgegengesetzt verläuft und an die Batterie angeschlossen ist. Es wirkt jetzt die Batteriespannung der Erregerspannung des Wechselstromnetzes gerade entgegen und es kommt für den Contactschluß nur der Ueberschuß der Wechselstromspannung über die Batteriespannnng in Betracht. Der Apparat unterbricht jetzt im Moment der Spannungsgleichheit zwischen Batterie und Netz, also funkenlos.

Wenn sich die Klemmenspannung der Batterie der Wechselstromspannung nähert, so werden die Schließungszeiten sehr kurz und die Oeffnungszeiten sehr lang, der Anker macht eine ungleichmäßige, hinkende Bewegung. Um die hierdurch hervorgerufenen Störungen zu beseitigen, legte Koch vor den ganzen Apparat die Drosselspule D von mäßiger Selbstinduction. Diese Drosselspule beeinflußt den sehr schwachen Erregerstrom practisch gar nicht, sie wirkt aber im Moment des Stromschlusses, wo also ein starker Strom durch den Apparat geht, stark verzögernd und verlängert so die Ladezeit, indem sie im ganzen Apparat eine Phasenverzögerung hervorruft und Hauptstrom wie Erregerstrom jetzt gleichmäßig beeinflußt.

Zum Verständniß der Fig. 6 sei noch bemerkt, daß die Wechselstromquelle T durch den doppelpoligen Schalter an den Apparat angeschlossen ist. Von hier aus führt der Strom durch die Drosselspule D nach dem dreipoligen Schalter S. An dieser Stelle liegt der positive Pol der Batterie B und von hier aus zweigt ein Strom nach der zweiten Drosselspule (Phasenregler) P, den Condensator K, welcher durch den großen Widerstand W_1 überbrückt ist, und den Erregerspulen ab. Der andere Zweig geht durch den Widerstand W nach der secundären Schenkelbewickelung und von da zum negativen Pol der Batterie. Dieser ist außerdem mit dem Contact C verbunden. Von hier aus geht der Strom durch den Anker nach dem Anlasser R und von da nach der Wechselstromquelle zurück.

Die Dimensionen des Apparats waren beispielsweise für einen Wechselstrom von 120 V Spannung und 50 Perioden zur Erlangung eines Gleichstroms von 15 bis 20 A folgende. Der Condensator K hatte eine Capacität von 4 Mikrofarad und war durch einen Widerstand $W_1 = 3000\ \Omega$ überbrückt. Die Condensatorbelege hatten einen Isolationswiderstand von 10 000 000 Ω. Der Condensator erwärmt sich nicht. Die Selbstinduction im

Phasenregler P muß möglichst hoch sein, um die Oberströme zu dämpfen. Der Contact arbeitet bei Spannungsschwankungen im Netz von nicht über 20 % völlig funkenlos und kann aus gutleitenden Metallen bestehen. Die Verwendung von Platin ist nicht nöthig.

Koch hat auch Apparate mit mehreren Contacten construirt, und mit diesen Gleichstromlampen gebrannt. Derartige Apparate richten den gesammten Wechselstrom gleich.

Der Apparat wird unter Leitung von Koch in den Werkstätten der Firma Nostiz u. Küntzel in Chemnitz hergestellt.

Wehneltunterbrecher. — Der Wehneltunterbrecher läßt sich bekanntlich nur für starke Ströme verwenden. Bei niedriger Spannung, z. B. 24 Volt und 1 mm langer activer Electrode versagt er vollständig. Der Grund ist leicht einzusehen. Schaltet man in den Stromkreis von 12 Accumulatoren die Primärspule eines Inductoriums, ein Amperemeter, einen Stromausschalter und in der bekannten Weise den elektrolytischen Unterbrecher, so giebt das Inductorium in dem Augenblick, wo der Strom geschlossen wird, einen Funken, das Amperemeter schlägt aus. Es bildet sich momentan an der activen Elektrode ein Ausschlag, und das Amperemeter geht beinahe auf Null zurück. Die Gasblase wird dem jetzt sehr schwach fließenden Strom entsprechend langsam größer und steigt schließlich auf. In diesem Augenblick giebt das Amperemeter einen größeren Ausschlag, das Inductorium einen Funken, der aber erheblich schwächer ist, als der vorhergehende. Jetzt verhindert der in der activen Elektrode wieder auftretende Sauerstoff, der sofort die ganze Elektrode umhüllt, den weiteren Contact, die Stromstärke kann nicht mehr genügend anwachsen und die Unterbrechung wird verhindert. Die aufsteigende Sauerstoffblase reißt zwar von einem großen Theil der Oberfläche der Elektrode alles Gas fort, aber der Vorgang erfolgt zu langsam, als daß eine exacte Unterbrechung des Stroms und damit eine entsprechende Wirkung auf das Inductorium stattfinden könnte.

Auf Grund dieser Betrachtungen hat Rzewuski[1]) versucht, durch Abänderung der Verhältnisse doch eine Unterbrechung herbeizuführen. So bewirkte schon eine heftige Bewegung der activen

1) Ann. d. Physik Bd. 1. S. 614. 1900.

Elektrode, daß das Unterbrechungsphänomen unter den oben erwähnten Verhältnissen sofort eintritt. Das Gas kann sich an der activen Elektrode nicht ansammeln.

Dasselbe erreicht man aber viel besser, wenn man gegen die active Elektrode einen Strom verdünnter Säure fließen läßt. Es wird ein Glas- oder Hartgummirohr, das im Deckel des Apparats verschiebbar, zweimal rechtwinklig umgebogen und an dasselbe eine Düse von 0·75 mm Oeffnung befestigt. Diese Oeffnung befindet sich genau unter der activen Elektrode. Der Zufluß der Säure zu diesem Rohr mit der Düse muß durch einen Hahn regulirbar sein. Man stellt entweder das Gefäß, aus dem die Säure zufließt, hoch (1 m Höhe über dem Unterbrecher genügt) oder treibt durch ein Gummigebläse die Flüssigkeit aus. Man erhält eine äußerst exacte Unterbrechung, selbst wenn die Elektrode nur wenige Zehntel Millimeter lang ist. Ist der Druck, unter dem die Säure ausströmt, zu hoch, so tritt Kurzschluß ein und der Apparat unterbricht nicht mehr.

Mit der Vorrichtung lassen sich kleine Inductorien (10 cm Schlagweite) gut betreiben. Geißler'sche, Hittorf'sche und Spectralröhren leuchten stundenlang ohne jede Störung. Eine Röntgenröhre wurde ebenfalls sehr schön erregt. Die Funkenlänge erreicht allerdings die maximale Schlagweite nicht. Bei dem genannten Inductorium von 10 cm Schlagweite wurde eine Funkenlänge von 55 mm erreicht. Dafür lieferte der Unterbrecher aber eine hohe Zahl von Unterbrechungen, im vorliegenden Fall 450 in der Secunde bei 6·5 Amp. Stromstärke. Außerdem kühlt der Säurestrom etwas.

Eine andere Modification des Wehneltunterbrechers beschreibt J. v. Pallich[1]). Als negative Elektrode dient ein 3—5 mm dicker blanker Kupferdraht, der in ein ungefähr 20 cm langes Glasröhrchen so weit hereingesteckt ist, daß er unten noch 2—3 cm weit hervorragt. Als positive Elektrode dient ein 1—2 mm dicker Stahldraht, der gleichfalls von einem Glasröhrchen umgeben ist, dessen untere Mündung jedoch so weit verengt ist, daß der Stahldraht eben hindurchtreten kann. Dieser Theil muß, weil heftigen Erschütterungen ausgesetzt, sehr stark gemacht werden. Am oberen Ende geht der Stahldraht mit

1) Ann. d. Physik Bd. 3 S. 543. 1900.

sanfter Reibung durch einen Kork hindurch, dessen Bohrung oben napfförmig erweitert ist. Diese Erweiterung dient der Aufnahme von Quecksilber zum Zwecke der Stromzuführung. Beide Glasröhren werden parallel zu einander durch einen Kautschuckpfropfen gesteckt und in den Hals eines 1/2l-Kolbens gesenkt, der bis 3 cm unter dem Stopfen mit Schwefelsäure vom rel. Gew. 1·2 gefüllt ist. Das Ganze wird durch Wasser gekühlt. Die Glasröhrchen sollen bis einige Centimeter in den Elektrolyten hinabreichen, das Röhrchen mit der Anode soll etwas tiefer eintauchen als das andere. Vor dem Versuche zieht man den Stahldraht weiter in die Höhe und vermehrt dadurch den Widerstand. Erst nach Stromschluß senkt man ihn tiefer, bis die passende Stromstärke erreicht ist. Ein Vorschaltwiderstand ist meist ganz entbehrlich. Die Stahlspitze wird bald verzehrt, man muß dann den Draht tiefer hineinschieben. Man kann so die Wirkung stundenlang constant erhalten. An der verengten Mündung des Glasröhrchens wird der Stahldraht am stärksten angegriffen, es bildet sich dort eine Einschnürung aus, welche für die Wirkung des Apparats vortheilhaft erscheint, weil dort die Hauptwirkung ausgeübt zu werden scheint. Der Apparat wurde mit gutem Erfolg zum Betrieb von Geißlerröhren und Röntgenröhren verwendet. Bei Nichtgebrauch wird der Stahldraht ganz herausgezogen.

Turpain[1]) hat verschiedene Formen des Wehneltunterbrechers untersucht. Er constatirt zunächst, daß mit einem Unterbrecher, welcher regelmäßig arbeitet, der ferner dauerhaft ist und starke Ströme verträgt, ein Wellenerreger dauernd und regelmäßig in Gang erhalten werden kann.

Er hat sodann verschiedene Formen des Wehneltunterbrechers dadurch mit einander verglichen, daß er die größte Länge des Büschellichtbogens und des Funkens bestimmte. Der erstere mißt die Potentiale, der letztere die Schnelligkeit.

In Bezug auf Dauer und Nutzeffekt ist der Simonunterbrecher, also der mit Oeffnungen versehene, dem Wehneltunterbrecher, der mit Platindraht arbeitet, überlegen. Es ist zweckmäßig, die Zahl der Oeffnungen möglichst groß zu machen. Beide Unterbrecher sind dem Foucaultunterbrecher der Bequemlichkeit und Schnelligkeit wegen vorzuziehen. Dagegen liefert der

1) Compt. Rend. Bd. 130. S. 409. 1900.

Foucaultunterbrecher dieselbe Spannung und arbeitet mit gleicher Regelmäßigkeit wie die elektrolytischen Unterbrecher innerhalb der Grenzen, in denen er functionirt. Er hat außerdem den Vortheil, daß die Zahl der Schwingungen sich verändern läßt.

Untersuchungen über ein ähnliches Thema sind von R. Federico und P. Baccei angestellt worden [1]). Sie verbanden mit dem Unterbrecher eine Spule, welche zwischen zwei gekreuzten Nicols eine mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Röhre enthielt. Die periodische Erhellung des Gesichtsfelds wurde auf einer mit constanter Geschwindigkeit bewegten photographischen Membran registrirt. Die Resultate waren folgende:

Die Unterbrechungen folgen nicht in gleichen Intervallen auf einander. Dasselbe constatirte übrigens Ruhmer [2]). Dieser fand sogar, daß die Unterbrechungen von Zeit zu Zeit ganz aussetzen.

Die Dauer einer einzelnen Unterbrechung ist sehr kurz, im Mittel gleich einem Sechstel des Intervalls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Unterbrechungen. Während einer Unterbrechung verschwindet der Strom nicht vollständig, sondern sinkt lediglich bis zu einem Minimum, welches von einer Unterbrechung zur andern, sowie mit den Bedingungen, welche die Frequenz beeinflussen, in geringem Grade variirt.

Durch ein starkes Röntgenfeld wird die Zahl der Unterbrechungen nicht beeinflußt. Die einzelnen Unterbrechungen erlangen aber dabei eine kürzere Dauer und die Stromintensität geht fast momentan vom Maximum zum Minimum über.

Die Natur des Elektrolyten ist von Einfluß auf die Zahl der Unterbrechungen. Bei Benutzung einer Lösung von 10 Theilen Kaliumbichromat und 10 Theilen Schwefelsäure in 100 Gewichtstheilen Wasser ist die Zahl der Unterbrechungen etwa $2^1/_2$ mal so groß, als mit 10-procentiger Schwefelsäure. Auch wird durch die Benutzung des Kaliumbichromats die Trübung der Flüssigkeit vermieden und die Gasentwickelung und Erwärmung vermindert.

G. Pacher [3]) fand, daß durch den Wehneltunterbrecher

1) Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) 8. 2. Sem. S. 347. 1899. Nuovo cimento (4) 11 S. 142. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 285. 1900.

2) Elektrotechn. Ztschr. Bd. 21. S. 331. 1900)

3) Atti R. Ist. Veneto di Scienze. Bd. 58. 2. Theil S. 776 1899. Nuovo Cimento (4) 10, S. 444. 1899. Ref. Beibl. Bd. 24 S. 285. 1900.

eigenthümliche Entladungserscheinungen in verdünnten Gasen hervorgerufen werden. Ein mit dem Unterbrecher verbundener Inductionsapparat erzeugte in einer Röhre von 1 m Länge und 5 cm Weite bei 4 cm Quecksilberdruck eine Wellenlinie, oder, wie der Verfasser annimmt, eine Schraubenlinie. Die Länge der Wellen änderte sich mit der Periode des Unterbrechers, die durch Verwendung von Platinelektroden von verschiedener Länge variirt wurde. Der Wehneltunterbrecher eignet sich sehr gut zu Tesla-Versuchen und zu Versuchen mit elektrischen Schwingungen.

O. M. Corbino[1]) hat in den Primärkreis eines Transformators einen Wehneltunterbrecher eingeschaltet. Im Secundärkreis lag ein Amperemeter, eine Anzahl parallele Glühlampen, ein Ruhmkorff'scher Elektromagnet und eine Funkenstrecke von einigen Zehntel Millimeter Länge, die durch einen kurzen Draht sehr rasch ganz ausgeschaltet werden konnte. Wenn dies letztere geschehen war und die wirksame Stromstärke 3 Amp. betrug, so zeigte das Amperemeter keinen Ausschlag und der Elektromagnet wurde nicht magnetisirt. Wurde nun die Funkenstrecke eingeschaltet, so ging zwischen ihren Kugeln ein glänzender bläulicher Funken von ähnlichem Aussehen, wie der mittelst eines Gleichstroms erhaltene Lichtbogen über. Bei der Betrachtung durch den rotirenden Spiegel trat zwar der intermittirende Charakter hervor, aber jeder einzelne Lichtstreifen nahm mehr als die Hälfte des Intervalls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entladungen ein. Das Amperemeter zeigte dabei einen constanten Strom von mehreren Ampere im Sinne der Oeffnungsströme an; der Elektromagnet wurde erregt, das Licht der Glühlampen wurde offenbar intensiver und der vom Unterbrecher ausgehende Ton wurde etwas tiefer. Ließ man aber den Stromdurchgang eine Zeit lang andauern, so änderte sich plötzlich das Aussehen der Entladungen. An Stelle des bläulichen Bogens trat eine purpurfarbene Calotte auf derjenigen Kugel des Funkenmikrometers, welche in Bezug auf den Oeffnungsstrom die negative Elektrode bildete. Der Funken, der jedesmal nur noch von momentaner Dauer war, gab einen Ton von sich, von der gleichen Tonhöhe mit dem Unterbecher, dessen Tonhöhe jedoch gesunken

1) Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) 8. 2. Sem. S. 359. 1899. Nuovo Cimento (4) 11. S. 145. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 286. 1900.

war. Die Lichtintensivität der Lampen und der Ausschlag des Amperemeters nahmen ab, und in kurzer Zeit wurde die mit Bezug auf den Entladungsstrom negative massive Metallkugel des Funkenmikrometers hellroth glühend. Wurde der Elektromagnet durch eine Selbstinduction ohne Eisenkern ersetzt, oder auch ganz beseitigt, so wurden die gleichen Erscheinungen, im letzten Fall sogar noch intensiver erhalten. Wurde der Secundärkreis des Transformators durch zwei Zweigleitungen geschlossen, von welchen die eine aus einem Elektromagneten mit Amperemeter, die andere aus einem inductiven Widerstand, einer Funkenstrecke und einem Amperemeter gebildet war, so trat in der Funkenstrecke der Bogen wie vorhin auf und der Strom von 6 Ampere hatte die Richtung des Entladungsstroms, während den Elektromagneten ein entgegengesetzt gerichteter Strom von 4 Amp. durchfloß.

Die Erscheinungen können auf zwei Arten erklärt werden.

1. Man kann annehmen, daß infolge der kürzeren Dauer der Unterbrechungsperiode des Primärstroms die elektromotorische Kraft im Secundärkreis bei der Unterbrechung bedeutend stärker ist, als bei der Schließung, so daß durch das Funkenintervall in der That nur der Oeffnungsstrom geht.

2. Man kann auch annehmen, daß durch die Funkenstrecke beide Ströme gehen, daß aber infolge der Art und Weise ihres Durchgangs zu dem Lichtbogen eine elektromotorische Kraft im Sinne der Oeffnungsströme geweckt werde, und daß dieser die geschilderten Erscheinungen zuzuschreiben seien. Die Verfasser glauben wegen einer Reihe von Beobachtungen die letztere Annahme für die wahrscheinlichere halten zu müssen.

E. Ruhmer[1]) hat mehrere Wehneltunterbrecher parallel geschaltet. Die Platinoberflächen hatten die Größen 9·18 qmm, 18·35 qmm, 27·13 qmm.

Mehrere parallel geschaltete Unterbrecher sind einem Unterbrecher äquivalent, dessen Platinstiftoberfläche (Lochquerschnitt) gleich der Summe der Platinoberfläche der einzelnen Unterbrecher ist.

Parallel geschaltete Unterbrecher mit verschieden großen Anodenflächen unterbrechen genau synchron.

---

1) Phys. Ztschr. Bd. 1. S. 324. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 823. 1900.

Dies erklärt sich folgendermaßen.

Bei der durch die Parallelschaltung eintretenden Stromverzweigung vertheilt sich der Strom auf die beiden Unterbrecher im umgekehrten Verhältniß ihrer Widerstände. Die Widerstände sind aber den Anodenflächen umgekehrt proportional. Daher muß sich also die Stromstärke im Verhältniß der Platinstiftoberfläche vertheilen, d. h. in jedem Augenblick ist die Vertheilung so, daß an der activen Oberfläche jedes der parallel geschalteten Unterbrecher gleiche Stromdichte herrscht.

Sollen parallel geschaltete Unterbrecher nicht synchron, aber doch gleich oft unterbrechen, so hat man in die Unterbrecherzweige selbst (hinter die Verzweigungsstelle) passende Selbstinductionen zu legen und zwar derart, daß sich die Selbstinductionen umgekehrt wie die Oberflächen der zugehörigen activen Elektroden verhalten.

Simon[1]) fand, daß der Funken, der vom Inductorium beim Betrieb mit dem Wehneltunterbrecher erzeugt wird, und der bekanntlich nicht mehr zickzackförmig, sondern lichtbogenartig und flackernd und dabei pfeifend ist, durch Anblasen mit Luft wieder in die gewöhnliche zickzackförmige Funkenentladung übergeht.

Es ist schon bei Blitzen constatirt worden und auch für gewöhnliche Funkenentladungen durch Photographien auf bewegten Platten gefunden worden, daß jeder Funken seine Bahn durch den vorhergehenden vorbereitet findet. Der Funken muß also die Luft in bestimmter Weise so verändern, daß sie für eine folgende Entladung geeigneter ist als die übrige Luft. Bläst man die Luft weg, so wird jeder folgende Funken gegen den vorhergehenden verschoben erscheinen.

Da bei langsamen Entladungen die einzelnen Funken jedesmal eine andere Bahn suchen, so ist zu schließeu, daß die erwähnte Vorbereitung einer Funkenbahn durch einen vorangehenden Funken nur eine bestimmte Zeit anhält. Um diese Zeit zu bestimmen, wurden die Funkenentladungen zwischen den Spitzen einer vertical gestellten Funkenstrecke auf einer an einem Fallpendel befestigten photographischen Platte aufgenommen und mit Hilfe der vorher ermittelten Pendelgeschwindigkeit die Zeit zwischen zwei Funken gemessen.

---

1) Nachr. d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen 1899. S. 183. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 295. 1900.

Es gelang, die Unterbrecherzahl zu variiren und diejenige zu ermitteln, bei der die Flammenbogenentladung gerade anfing, in die gewöhnliche Funkenentladung überzuspringen.

Es ergab sich:

1. Die Bahn eines Funkens, der zwischen Spitzen in ruhender Luft von gewöhnlichem Druck überspringt, wird auch von einem folgenden Funken allen anderer Bahnen vorgezogen, so lange derselbe nicht später als 0,0028 Sec. auf den ersten folgt. Folgt er nach dieser Zeit, so erwählt er sich eine zickzackförmige Bahn.

2. Von der Länge der Funkenstrecke scheint diese Zeit in weiten Grenzen unabhängig zu sein.

3. Soweit die bisherigen Versuche übersehen lassen, ist die Dauer des beschriebenen Leitungszustands einer Funkenstrecke von dem Material der Spitzen, zwischen denen die Funken überspringen unabhängig.

M. Levy[1]) beschreibt einen neuen Unterbrecher. Es rotirt eine Welle, welche eine Reihe Zacken trägt; diese sind oben breiter als unten. Gegen die Zacken spritzt aus einer Düse ein Quecksilberstrahl. Man kann die Geschwindigkeit der Rotation und die Länge des Stromschlusses auch dadurch reguliren, daß man den Strahl gegen die schmäleren oder gegen die breiteren Stellen der Zacken springen läßt. Man erhält alle Unterbrechungszahlen zwischen 300 und 24000. Der Unterbrecher läßt sich aber auch für höhere Unterbrechungszahlen construiren und liefert dann Erscheinungen, wie sie der Wehneltunterbrecher zeigt. Das Quecksilber wird automatisch wieder nach der Düse hinauf befördert. Ein Inductor von 50 cm Funkenstrecke verbrauchte an Energie

16 Volt und 6,5 Ampère
oder 24 „ „ 4,5 „
„ 28 „ „ 4 „
„ 100 „ „ 1,75 „

Dabei war der Inductor durch den Unterbrecher direct, ohne Einschaltung von Widerstand, an die Stromquelle geschaltet. Die Unterbrechungszahl war 1500 in der Minute.

Eine sehr ausführliche Theorie der Flüssigkeitsunterbrecher hat Heinke[2]) gegeben. Dieselbe muß hier ihres fast ganz mathe-

1) Elektrot. Ztschr. Bd. 20. S. 717. 1899.
2) Ann. d. Phys. Bd. 1. S. 326 u. 441. 1900.

matischen Inhalts wegen übergangen werden, und es sei nur darauf hingewiesen.

Ruhmer hat merkwürdige Entladungserscheinungen beschrieben, die er beim Betrieb mit dem Wehneltunterbrecher erhalten hat.[1]) Außer den bekannten einzelnen kräftigen Funken bei maximaler Schlagweite in den verästelten Büscheln, die eine Art Flammenbogen bilden, wenn der Abstand der Elektroden geringer ist, zeigen sich bei mittlerem Elektrodenabstand eine sehr große Zahl dünner, weißer, silberglänzender Funken, die von der spitzen Elektrode auf verschiedenen, gewöhnlich krummlinigen, Bahnen, die sich oft kreuzen zum andern Pol, der Platte übergehen. Jeder einzelne Funke scheint bei diesen Entladungen correcte Sinusformen zu beschreiben. Diese schön hell leuchtenden Wellenlinien umgeben sich öfters mit einer Aureole. Der Funkenstrom wurde auf eine Platte photographirt, die sich mit 280 $\frac{cm}{sec}$ Geschwindigkeit bewegte. Er löste sich dabei in lauter einzelne Linien auf. Diese entsprachen den einzelnen Funken. Die Photographie zeigt ferner eine oscillatorische Bewegung der Funken, die sich von einer Sinusbewegung nicht zu weit entfernt. Die Elongation der Sinusbewegung wächst, von der Polspitze angefangen und beträgt in der Nähe der Platte ungefähr $^1/_{12}$ der Funkenlänge. Sind die Pole 90 mm weit von einander, so sind 5 Wellenberge zu zählen. Die Wellenlänge ist also 18 mm, die Amplitude beträgt 7,5 mm. Auf der Platte sieht man ferner das Fortschreiten der Welle von der Spitze nach der Platte. Dieses Fortschreiten der Welle mußte in der kurzen Pause zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entladungen geschehen. Ruhmer giebt für dieses Fortschreiten 120 $\frac{cm}{sec}$ als Geschwindigkeit an. Auf der Photographie erhält man nur eine ebene Projection der Wellenlinie. Diese ist aber räumlich. Die Sinuslinien, oder wie sich Ruhmer ausdrückt, die verketteten Sinuslinien können in allen Ebenen liegen, der Funken beschreibt eine Art Spiralschraubenlinie.

Die Ursache der Erscheinung liegt im elektrischen Winde. Dieser treibt Staubtheilchen gegen die Platte und dieser Bewegung superponirt sich die Bewegung der zwischen den beiden Elektroden

1) Elektrot. Ztschr. Bd. 21. S. 152. 1900.

erwärmten Luft. Die Geschwindigkeit des Windes stimmt überein mit der Geschwindigkeit der fortschreitenden Welle. Der erste Funken wird über die am besten leitenden Raumtheilchen überspringen. Dem folgenden Funken ist dadurch der Weg vorgeschrieben, wobei die Erwärmung in Rechnung zu ziehen ist.

Folgende Zahlenangaben dürften interessiren.

Der Eisenkern des Inductors hat 3 cm Durchmesser und ist 40 cm lang. Die Primärspule hat 200 Windungen Kupferdraht von 4 qmm Querschnitt, die Secundärspule 6500 Windungen eines 0·11 mm dicken Kupferdrahtes. Die Platte hat 25 cm Durchmesser. Der Wehneltunterbrecher war die von der Firma Ernecke in den Handel gebrachte, alte Form. Die Betriebsspannung war 100 Volt, der Vorschaltwiderstand 4 Ohm.

Es trat ein:

	bei der Stromstärke in Amp.	Unterbrechnngen pro Secunde	Polentfernung in cm
1. die verästelte Form	6	300	25
2. die besenartige Form	13	800	3
3. die verkettete Form	11	600	9—10

Coherer. — Tommasina[1]) hat die Bildung von Ketten beim Coherer nachgewiesen. Die Bildung dieser Ketten hängt von der Orientirung der Metalltheilchen in Bezug auf die Kraftlinien des elektrischen Feldes ab, das durch die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden hervorgebracht wird. Das Aneinanderhaften geschieht in Folge der Erwärmung der kleinen Contacte, die durch eiue Reihe von Funken hervorgebracht werden.

Den Verfasser gelang es, Ketten von mehr als 6,20 m Länge in destillirtem Wasser hervorzurufen. Solche Ketten eignen sich zur Aufnahme von Diagrammen elektrischer Kraftlinien in destillirtem Wasser.

Im Anschluß hieran beschreibt R. Malagoli[2]) folgenden Versuch:

Er bringt in ein mit Petroleum oder Vaselinöl gefülltes Gefäß eine Metallplatte und über dieselbe in einem gewissen Abstand

1) Archiv de Science Phys. et Nat. (4) 8, S. 133. 1899. Ref. Beiblätter Bd. 24. S. 59. 1900.

2) Nuovo Cimento (4) 10. S. 27. 1900. Ref. Beibl. Bd. 24. S. 59. 1900.

eine Metallkugel. Einer von beiden Leitern wird mit einer schwachen Influenzmaschine, der andere mit der Erde verbunden. Befinden sich innerhalb der Flüssigkeit grobe Metallspähne, z. B. Drehspähne, so tritt bei größerem Abstand zwischen den Elektroden die bekannte Erscheinung des elektrischen Tanzes ein, und ein Galvanometer, welches sammt einer galvanischen Batterie mit den beiden Elektroden verbunden ist, zeigt keinen Ausschlag. Wird dagegen der Abstand zwischen den Elektroden verringert, so folgt auf eine Periode der convectiven Bewegung innerhalb der Flüssigkeit eine stabile Kettenanordnung der Spähne und das Galvanometer zeigt einen kräftigen Ausschlag.

Tommasina[1]) hat einen sehr empfindlichen Coherer beschrieben. Er verwendet dazu Pulver der Kohle für Bogenlampen, welches zuvor gesiebt wird. Die Kohletheilchen haften in Ketten von 12 bis 15 mm Länge aneinander. Dieser Coherer ist sehr empfindlich und steht dem Coherer aus Metalltheilchen nicht nach. Durch den geringsten Anstoß verliert er sein Leitungsvermögen.

Ein ebenfalls sehr empfindlicher Coherer wird erhalten, wenn in eine Glasröhre von 2 cm Durchmesser und 12 cm Länge von beiden Seiten Kohlenstäbe mit abgerundeten Ecken und 7 mm Dicke bis zur leichten Berührung geschoben werden. Er arbeitet bei einer Funkenlänge von 2 mm zwischen Elektroden derselben Anordnung am Inductor. Tommasina hat mit diesem Coherer nachgewiesen, daß durch elektrische Wellen im menschlichen Körper Extraströme erzeugt werden.

Daß man den Klopfer beim Coherer durch einen unter den Coherer gesetzten Magneten ersetzen kann, hat Tommasina[2]) ebenfalls gezeigt. Die Spähne bestehen dabei aus Nickel mit wenig Silber, oder aus Kobalt, Eisen, Stahl. Unter dem Einfluß neuer Wellen wird der Coherer wieder leitend, ebenso, wenn man den Magneten entfernt. Verwendet man einen Elektromagneten, so kann durch den Apparat selbst der Stromkreis des Apparats im entscheidenden Moment unterbrochen werden.

Auch Joh. Härdén[3]) hat nachgewiesen, daß es sich bei der Wirkungsweise des Coherers um Brückenbildung handelt. Diese

1) Compt. Rend. Bd. 128. S. 666. 1899.
2) Ebendas. Bd. 128. S. 1225. 1899.
3) Elektrot. Ztschr. Bd. 21. S. 272. 1900.

Brücken werden durch die Funken gebildet, stellen eine leitende Verbindung her und zerfallen bei Erschütterung. Er zeigte, daß der Funke allein zur Herstellung des Leitungsvermögens nicht genügt. Er setzte nämlich auf den einen Schenkel eines Kupferbügels eine Platinspitze, die mit Mikrometerschraube beweglich war. Der Kupferbügel hatte die Gestalt eines U und trug auf dem anderen Schenkel isolirt eine zweite Platinspitze. Beide Spitzen standen sich gegenüber, waren mit angeschmolzenen Kügelchen versehen und wurden durch die Mikrometerschraube zur Berührung gebracht. Der Kupferbügel wurde sodann in warmes Wasser bis dicht unter das Ende der Schenkel eingetaucht und dadurch die Platindrähte wieder von einander entfernt. Die so entstehende Funkenstrecke wurde mit dem Mikroskop betrachtet. Es traten unter dem Einfluß der elektrischen Strahlen Funken bei 0·15 mm Abstand der Kügelchen auf, aber das Galvanometer zeigte keine Spur von Strom, trotz des lebhaften Funkenspiels. Erst wenn die Funkenstrecke 0·005 mm betrug, trat ein Galvanometerausschlag auf.

Einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der Wellentelegraphie bedeutet die Anordnung des Coherers, wie sie Slaby[1]) vorgeschlagen hat. Er hat mit Graf Arco zusammen seit October 1900 Versuche angestellt.

Wenn man die Funkenstrecke des Senders am unteren Ende des Senderdrahtes anbringt, so entspricht die Länge des Senderdrahts 1/4 Wellenlänge. Der Schwingungsknoten liegt in der Funkenstrecke selbst, das obere freie Drahtende ist der Schwingungsbauch. Will man eine sicher functionirende Uebertragung haben, so muß der Auffangdraht dasselbe Verhalten zeigen. Das eine Ende muß ein Knoten sein, das andere Ende ein Schwingungsbauch, an diesem letzteren muß der Coherer angebracht sein. Bisher legte man den Coherer an Erde und gab ihm dieselbe Stellung im Drahte wie der Funkenstrecke. Diese Anordnung ist also principiell falsch. Der Coherer mußte an oberen Ende des Auffangsdrahts sich befinden, denn dort sind die größten Spannungsunterschiede. Slaby verband den Auffangdraht daher mit der Erde und stellte auf diese Weise dort einen sicheren Knotenpunkt her. An diesen Knotenpunkt schloß er einen Draht von

1) Elektrot. Ztschr. Bd. 22. S. 38. 1901.

gleicher Länge mit dem Auffangdraht an, und legte an das Ende dieses Drahtes den Coherer. Dieser Draht kann jede beliebige Form haben, er kann gerade oder zu einer Spirale gewickelt sein, das ist gleichgiltig für die Wirkung. Die beiden Drähte zusammengenommen gaben die Entfernung zweier Schwingungsbäuche, also eine halbe Welle der Schwingung. Der Knoten liegt in der Mitte, dort wo die beiden Drähte zusammenstoßen und an Erde gelegt sind. Dabei hat man den großen Vortheil, eines besonderen Auffangdrahtes gar nicht zu bedürfen. Man kann jeden Blitzableiter an einem Fabrikschornstein, einen eisernen Schiffsmast oder etwas ähnliches dazu benutzen.

Hiermit ist aber auch die Frage, wie die Drähte abgestimmt werden müssen, als gelöst zu betrachten. Denn die so angeordnete Empfangsstation kann nur auf Wellen ansprechen, deren Länge 4mal so groß als der Auffangdraht oder doppelt so groß als die ganze Drahtlänge vom Coherer an gerechnet ist. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, die Empfangsstation auf eine bestimmte Nebenstation abzustimmen. Sie spricht dann nur auf diese an und auf keine andere sonst. Sollen mehrere Stationen mit einander verkehren können, so müssen sie allerdings auf einander abgestimmt sein. Hier kann man sich aber so helfen, daß man bei ungenügender Länge des Auffangdrahts in den Zweigdraht bereit gehaltene Spulen von solcher Länge einschaltet, daß die gesammte Drahtlänge (Auffangdraht + Zweigdraht) eine halbe Wellenlänge ist. Jetzt liegt der Knotenpunkt zwar nicht mehr in der Mitte. Es geht aber doch ein genügender Theil der ankommenden elektrischen Wellen über ihn hinweg, so daß der Coherer anspricht.

Vor den Coherer wird noch eine Drahtspule von bestimmter Form und Wirkungsart, der sogenannte Multiplicator, gelagert, welcher die Spannung erheblich vermehrt und die ankommenden Wellen von Nebenschwingungen reinigt.

Versuche mannigfacher Art sind gemacht worden. Die Allgemeine Elektricitätsgesellschaft in Berlin telegraphirt mit diesem Apparate sicher von der Fabrik in Berlin nach dem Kabelwerk Oberspree durch die Gebäude Berlins hindurch.

Von der elektrischen Centrale Schiffbauerdamm in Berlin wurde mit Benutzung des Blitzableiters mit Charlottenburg (4 km) und Schönweide (14 km) fehlerlos verkehrt. Es gelang auch

der Verkehr auf beiden Stationen gleichzeitig. Der Senderdraht enthielt dabei noch einen Condensator und am oberen Ende eine gegen die Condensatorschwingungen stark verstimmte Spule von großer elektrischer Trägheit.

Das Telegraphon.[1]) — Dieses Instrument hat viel Aufsehen erregt und ist in der Tagespresse viel besprochen worden. Der Erfinder ist V. Poulsen in Kopenhagen.

Um das Princip verständlich zu machen, sei zunächst angenommen, daß eine Klaviersaite AB auf einem Brett ausgespannt ist. Sie hat eine Länge von 1.5 m und eine Dicke von 0.5 mm und besteht aus Stahldraht. Auf ihr kann ein kleiner Elektromagnet E hingleiten, der als Kern ein Stück weiches Eisen von 8 mm Länge und 0,75 mm Dicke besitzt und dessen Ende so ausgehöhlt ist, daß es den Stahldraht umfaßt. Die Saite ist überall unmagnetisch, oder überall gleichmäßig magnetisch. Jedenfalls dürfen bei Bewegung des Electromagneten keine Ströme in ihm inducirt werden. Der Elektromagnet E wird entweder direct oder mittelst eines Transformators mit einem Mikrophon und einer Batterie verbunden. Er gleite mit einer Geschwindigkeit von 1 m pro Secunde auf dem Draht AB hin, während in das Mikrophon gesprochen wird. Die dadurch hervorgerufene Variation der Leitfähigkeit des Mikrophons ruft verschieden starke Magnetisirung des Electromagneten und somit der Saite AB hervor. Die verschiedenen Theile der letzteren werden also verschiedene Grade des Magnetismus aufweisen. Jetzt wird E mit der Sprechleitung, in welcher sich ein Telephon befindet verbunden und in derselben Weise wie vorhin auf dem Draht hingeführt; es werden jetzt in E je nach dem Magnetisirungsgrade des gerade darunter befindlichen Saitenstücks Inductionsströme hervorgerufen, welche das Telephon in derselben Weise erregen müssen, in der vorher das Mikrophon erregt war. Das Telephon wird alle die vorher gesprochenen Worte widerholen. Somit ist das Gespräch auf AB magnetisch niedergeschrieben. Es wirkt das System AB—E wie eine elektromagnetische Maschine, deren Wechselströme im Telephon in Schall umgewandelt werden. Wird jetzt aber E mit einer Batterie verbunden und von A nach B hingeführt, so wird unter dem Einfluß der im Verhältniß zur Schall-

1) Ann. d. Phys. Bd. 3. S. 754. 1900.

schrift starken constanten Magnetisirung die Schallschrift ausgewischt.

Der Draht AB ist zu kurz, um viele Worte aufzunehmen. Um größere Capacität zu erreichen, wird eine Klaviersaite von großer Länge um einen Cylinder festgewickelt und zwar so, daß dieselbe einem feinen Gewinde folgt. Mit der Cylinderaxe parallel ist eine Stange angebracht, auf welcher eine Büchse gleiten kann. Der Electromagnet ist mit der Büchse verbunden und umfaßt, wenn der Apparat in Wirksamkeit ist, mit einem oder beiden Polen die Saite. Der Elektromagnet wird mit der Büchse bei der Drehung des Cylinders die Stange entlang geschoben. Wenn der Querschnitt des Gewindes ungefähr 0.75 mm ist, kann die Steigung des Gewindes etwa 1 mm sein.

Natürlich muß die Construction der einzelnen Theile den besonderen Anforderungen angepaßt werden, welche im Telephon- und Telegraphenbetrieb vorkommen und sehr verschieden sind.

Das Niederschreiben geschieht am besten mittelst eines polarisirten Magneten. Das Vorzeichen uud die Größe der Polarisation sind jedoch nicht willkürlich. Man lasse z. B. denselben Elektromagneten, der niederschreiben soll, eine frühere Schallschrift auswischen und dabei gleichzeitig den Schriftboden polarisiren. Während des Niederschreibens wird dann dem Elektromagneten eine Polarisation gegeben, welche derjenigen entgegengesetzt ist, welche derselbe während des Auswischens besaß. In dieser Weise wird in dem Augenblicke der Schriftbildung eine lebhafte Bewegung der Molecularmagnete erzielt. Die Susceptibilität scheint in diesem magnetischen status nascendi stark anzuwachsen, und die Schrift wird außerordentlich fein nuancirt. Die Größe der Polarisation des Schreibmagneten ist in der Regel nur ein kleiner Bruchtheil derjenigen des Auswischmagneten. Die entmagnetisirenden Kräfte, welche auf die Schallschrift ihre Wirkung üben, werden um so geringer, je mehr die Polarisation des Schreibmagneten sich der Größe nähert, die nöthig ist, die Polarisation des Schriftbodens zu neutralisiren. Die Coercitivkraft bestimmt die Größe der Polarisation, welche gerade die Polarisation des Schriftbodens neutralisirt. Hat der Electromagnet während des Schreibens dieselbe Polarisation wie während des Auswischens, so wird die Schrift schwächer. Um den Elektromagneten zu polarisiren, benützt man entweder einen Ele-

mentstrom oder permanenten Magneten. Ebenso kommt es darauf an, ob die positive nund negativen Curvenstücke der Wechselstromcurve gleich sind oder nicht.

Die Wiedergabe des auf den Cylinder niedergeschriebenen Gesprächs oder Gesangs scheint so oft wiederholt werden zu können, als man wünscht. Dte Schrift schwächt sich nicht ab und die Klangfarbe der Stimme tritt gut hervor. Selbst in der eben beschriebenen primitiven Anordnung hat die Schrift eine besondere Reinheit und Klarheit ohne lästigen Beilaut. Die späteren Apparate geben nicht nur was gesprochen oder gesungen wird mit einer außerordentlichen Correctheit wieder, sondern auch was in das Mikrophon geflüstert wird. Selbst der schwache Laut des Athemzugs kann wiedergegeben werden.

Die Schallschrift wird ausgewischt, wenn sie in ein magnetisches Feld von hinlänglicher Stärke geführt wird. Gewöhnlich genügt es, einen Strom von 2 oder 3 Elementen durch den Schreibmagneten oder einen anderen kleinen Elektromagneten zu schicken, dessen Einfluß der Schriftboden ausgesetzt wird.

Als Schriftboden sind bisher Klaviersaiten, Stahlbänder, Stahllamellen und Nickeldraht benutzt worden. Für gewöhnliche phonographische Zwecke haben die Stahlbänder eine Breite von 3 mm und 0,5 mm Dicke. Das Stahlband wird von einer Walze auf eine zweite abgewickelt und die eine Schrift kann auf die vorhergehende direct gelegt werden, ohne ein Verwischen der Schrift zu bewirken, obgleich Versuche erwiesen haben, daß die magnetische Schrift das Band durchdringt. Auf seinem Wege zwischen den Walzen passirt das Band den Schreib-, Hör-, und Auswischmagneten.

Auch Nickel eignet sich unter Umständen sehr gut für den Apparat. Es zeigt große Permanenz für schwache magnetisirende Kräfte, wie A. Abt constatirt hat. Der magnetische Zustand des Nickels ist aber von elastischen Einflüssen in hohem Grade abhängig. Man muß daher den Nickeldraht stabil anbringen.

Die specielle Construction des Apparates wird von Poulsen übergangen und möge auch hier übergangen werden, da der Apparat sehr oft abgebildet und beschrieben worden ist. Nur die folgende Anordnung sei kurz gestreift.

Ein langes Stahlband ohne Ende ist um zwei Walzen, die rasch rotiren können gespannt. Das Band wird mit passender Ge-

schwindigkeit an einer Reihe von Magneten vorübergeführt. Ein Elektromagnet schreibt Worte, Gesang, Musik oder ähnliches nieder. Auf diesen folgen eine Reihe „Lesemagneten", die das Geschriebene den einzelnen Zuhörern übermitteln. Endlich löscht der Auswischmagnet alles wieder aus. Die Zahl der Lesemagneten kann beliebig groß gemacht werden.

Der Ingenieur P. O. Pedersen hat eine Methode ersonneu, die gestattet, daß mehrere Gespräche sich derart mit einander mischen, daß sie nachher, jedes einzeln, wiedergegeben werden können. Die Methode ist sehr complicirt und möge nur erwähnt sein.

Verschiedene Versuche sind gemacht worden, um telegraphisch für Jedermann leserliche Schrift zu übermitteln. So haben Pollak nnd Virag (der letztere ist inzwischen verstorben) ein auf photographischer Uebertragung beruhendes System ersonnen, welches auf große Entfernungen (Wien—Prag) functionirt hat. Ebenso hat Cerebotani ein solches System erdacht. Die Systeme sind nicht einfach und erfordern ausführliche Beschreibung, (Cereßbotani's Buch enthält 257 Seiten) und haben bisher noch kein größeres praktisches Interesse erlangt. Es sei daher hier nur darauf hingewiesen.

Der sprechende Lichtbogen. — Ueber die Erscheinung der sprechenden Bogenlampe ist bereits berichtet worden.[1]) Die Erscheinung hat indessen so viel von sich reden gemacht, daß etwas eingehender auf sie eingegangen werden muß. Zunächst hat O. Hartmann eine Erklärung gegeben[2]). Nach ihm versetzt jede Welle, welche auf den Flammenbogen trifft, die Stromfäden des Flammenbogens in Schwingungen. Die Fäden am äußeren Rande werden dabei heftiger in Bewegung versetzt als die im Innern. Nun besteht aber das elektrische Feld aus ringförmigen Kraftfeldern, die den einzelnen Stromfäden angehören, und aus denen sich das Gesammtfeld zusammensetzt. Wenn nun die äußeren Stromfäden hin- und herschwingen, so müssen sie die Kraftlinien der inneren Stromfäden schneiden. Dadurch entstehen aber elektromotorische Kräfte, welche Mikrophon und Telephon erregen. Werden umgekehrt zuerst die elektromotorischen Kräfte

---

1) S. dies. Jahrb. Bd. 35. S. 145. 1899.
2) Elektrot. Ztschr. Bd. 20. S. 369. 1899.

durch das Telephon oder das Mikrophon erregt, so müssen sie Schwankungen der Stromfäden hervorrufen, die dann die entsprechenden Dichteänderungen der Luft erzeugen.

Hartmann hat ferner die Anordnung so getroffen, daß der Strom des Lichtbogens durch die Primärspule eines Transformators geht. Wenn man die Drahtenden der Secundärdrähte unter sich verbindet, oder sie an einen Condensator anschließt, oder sie nur mit den Händen erfaßt oder an Erde legt, so giebt der Flammenbogen einen lauten Ton von sich. Die Erklärung dafür ist die, daß jede Stromschwankung Ströme in der secundären Leitung inducirt, welche auf die primäre Leitung zurückwirken.

W. Duddell[1]) hat folgende Uutersuchungen angestelll. Wenn der Strom durch einen Gleichstrombogen plötzlich wächst, so wächst auch die Potentialdifferenz zwischen den Kohlen. Dies geschieht aber nur für eine Zeit, die kleiner ist als $^1/_{5000}$ Secunde, wenigstens, wenn die Kohlenstifte massiv sind. Nach dieser Zeit sinkt die Potentialdifferenz, wenn die Stromstärke wächst.

Wenn der Strom des Gleichstrombogens in seiner Intensivität nur um 3 % vom Mittelwerthe abweicht, so kann man selbst bei 4300 Perioden in der Secunde noch eine Aenderung der Lichtemission sowohl des positiven Kraters wie des Bogens constatiren.

Eine schnelle periodische Tonschwankung von 0·01 Procent reicht aus, um den Flammenbogen zum Tönen zu bringen. Eine Aenderung von 1 % in der Stromstärke bringt noch bei 30 000 Stromschwankungen in der Secunde Schallwellen hervor.

Beim summenden Gleichstrombogen ändern sich Lichtemission, Stromstärke und Spannung zwischen den Kohlen mit gleicher Schwingungszahl wie die ausgesandten Schallwellen, und zwar in Folge einer synchronen Rotation des ganzen Flammenbogens.

Im zischenden Flammenbogen ändern sich Lichtemission, Stromstärke und Spannung sehr unregelmäßig; die größeren und langsameren Aenderungen entsprechen einer Rotation des ganzen Bogens, die kleineren und schnelleren sind für das Zischen

---

1) Electrician Bd. 46. S. 269, 310, 356. 1900. Ref. Beibl. Bd. 25, S. 211. 1901.

charakteristisch, da dadurch der Zutritt des Sauerstoffs der Luft zum Krater veranlaßt wird, wie Mrs. Ayrton gezeigt hat.

Duddell hat mit dem Oscillographen eine Reihe von Aufnahmen des zeitlichen Verlaufs von Strom, Spannung und Lichtstärke gemacht.

Wenn man Capacität und Selbstinduction in Serie parallel mit dem Lichtbogen schaltet, so giebt der letztere einen musikalischen Ton von sich, entsprechend der elektrischen Eigenschwingung des Stromkreises. Duddell schlägt vor, durch Bestimmung der Tonhöhe Capacitäts- und Selbstinductionswerthe zu vergleichen.

Wenn zu einem Gleichstrombogen ein Condensator parallel geschaltet wird, so zeigen sich hinsichtlich des Auslöschens interessante Unterschiede je nach der Natur der Elektroden.

Simon selbst, der Entdecker des sprechenden Lichtbogens, hat eine neue Versuchsanordnung veröffentlicht [1]). Das Princip des sprechenden Flammenbogens besteht bekanntlich darin, daß sich die Stromschwankungen eines Mikrophons dem Strom, der die Bogenlampe speist, überlagern. Die Erscheinung selbst besteht wahrscheinlich darin, daß die im Lichtbogen auftretende Joule-sche Wärme i^2W schwankt. Dementsprechend sind die Stromschwankungen proportional $i.di.W$ d. h. wie schon Braun hervorhob, bewirkt ein stärkerer Strom ein lauteres Sprechen des Flammenbogens.

Ueberraschend gute Resultate erhielt Simon mit einer Bogenlampe von 16—20 Amp. Stromstärke und dem neuen Kohlenkörnermikrophon von Mix und Genest in Berlin. Am einfachsten überträgt man die Mikrophonströme mit einer Induktionsrolle auf dem Lichtbogenstromkreis.

Ruhmer [2]) schlägt vor, die Inductionsrollen ganz wegzulassen, von den Kohlenstäben des Lichtbogens den Strom abzuzweigen und in diese Abzweigung einen passenden Widerstand in das Mikrophon zu legen. Aendert sich der Widerstand des Mikrophons, so wird dadurch gleichzeitig die Stromstärke des Lichtleitung geändert. Man kann das Mikrophon auch durch eine

---

1) Phys. Zschr. Bd. 2. S. 253. 1901. Ref. Beibl. Bd. 25. S. 212. 1901.

2) Mechan. Bd. 8. S. 279. 1900. Ref. Beibt. Bd. 25. S. 213. 1901.

zweite Bogenlampe ersetzen. Allerdings wird die akustische Wirkung dabei erheblich schwächer.

Simon hat übrigens auch eine von Dubbell angegebene Schaltungsweise mit Erfolg probirt. Dieser schaltet vor den Transformator einen Condensator als Nebenschluß und in die eine Zuleitung des Lampenstroms eine Drosselspule.

Ferner hat Simon die im Lichtbogen auftretenden Wärmeschwankungen durch einen Hohlspiegel in die Ferne gesendet und mit einem zweiten Hohlspiegel aufgefangen, der die Wärmestrahlen auf eine Selenzelle concentrirte. Von dieser werden die Schwankungen auf ein Telephon übertragen. Diese Verrichtung wäre also ein verbessertes Bell'sches Photophon.

Peuckert[1]) hat die Dubbell'sche Anordnung ebenfalls angewendet. Er maß den Ladestrom des Condensators mit einem Hitzdrahtamperemeter, die Gleichstromspannung des Lichtbogens mit einem Weston'schen und die Summe der Gleich- und Wechselstromspannung mit einem Voltmeter von Cardew. Hieraus wurde die Condensatorspannung ermittelt, sowie die Periode und Stärke des Wechselstroms.

Bei Anwendung eines Lichtstroms von 6 Amp. und 55 Volt und einer Condensatorcapacität von 7.7 Mikrofarad fanden sich für den Wechselstrom folgende Zahlen: 40 Volt, 8788 Schwingungen in der Secunde und 17 Ampere. Man erhält also sehr rasche Schwingungeu bei großer Stromstärke und kleiner Spannung. Das ist eine werthvolle Ergänzung zu Teslaversuchen, bei denen hohe Frequenz bei hoher Spannung und kleiner Stromstärke geliefert wird. Man kann mit diesen Wechselströmen alle Impedenzversuche machen.

Auch Ruhmer hat in einer Reihe von Aufsätzen sich mit der Frage beschäftigt[2]). Er fand, daß die Bogenlampe auch durch einen Bunsenbrenuer ersetzt werden kann, wenn dieser und eine Spule des Teslatransformators einerseits mit dem Gasrohr, andererseits mit einem in die Flamme hineinragenden Platinblech verbunden wird. Die Wirkung ist natürlich viel schwächer als bei der Bogenlampe.

---

1) Elektrot. Zschr. Bd. 22. S. 467. 1901.

2) Phys. Zschr. Bd. 2. S. 325. 1901. Elektrot. Zschr. Bd. 22. S. 196. 1901. Mechan. Bd. 9. S. 18. 1901. Ebenda S. 29. 1901. Siehe Referate Beibl. Bd. 257. S. 393. 1901.

Die günstigste Wirkung, also die größte Lautstärke, tritt ein, wenn sich die Windungszahlen des Transformators wie die Quadratwurzeln aus den Widerständen der Mikrophon- und Bogenlampenleitungen verhalten. Allerdings wird dabei die Klangfarbe nicht erhalten. Simon legte bei seiner Berechnung darauf den Hauptwerth. Hiermit wird auch erklärt, wie bei derselben Transformatorspule die Lautwirkung bei zunehmender Stromstärke aber gleicher Spannung abnimmt, weil der Widerstand des Lampenstromkreises vermindert werden muß. Nach Brauns Annahme müßte sie sich verstärken.

Zweckmäßig erscheint zur Regulirung ein Transformator, der nur aus einer Spule besteht, die vom Lichtstrom durchflossen wird und von welcher eine veränderliche Anzahl Windungen gleichzeitig als Primärspule für das Mikrophon dient.

Meteorologie.

Temperaturvertheilung in der Atmosphäre. Ueber dieses Thema liegen zwei große Arbeiten vor. Die eine stammt von Köppen [1]), die andere von Bezold [2]).

I. Die horizontale Temperaturvertheilung auf der Erdoberfläche.

Hier kommen 9 große Factoren in Betracht.

A. Wirkungen der Unterschiede der Sonnenstrahlung.

1. Das Jahresmittel der Temperatur nimmt vom Aequator nach dem Pol hin ab wegen der abnehmenden Summe der Sonnenstrahlung.

2. Die jahreszeitlichen Unterschiede in der Temperatur nehmen vom Aequator nach den Polen zu, weil die jahreszeitlichen Unterschiede in den zugestrahlten Wärmemengen in derselben Richtung wachsen.

3. Die Beeinträchtigung der Strahlung durch Bewölkung wirkt am Tage, im Sommer und in niedrigen Breiten abkühlend, in der Nacht, im Winter und in hohen Breiten erwärmend. An

---

1) Köppen, Klimalehre. Leipzig. 1899. Ref. Meteorol. Zschr. Bd. 17. S. 183. 1901.

2) Sitzungsber. d. kgl. preußisch. Akademie, Berlin 1900. Ref. Met. Zschr. Bd. 17. S. 382. 1900.

ganz trüben Tagen weicht die Lufttemperatur durchschnittlich um folgende Größen vom Mittel der ganz heiteren Tage ab:

	Um 3 Uhr Nachmittags im Sommer.	Um 6 Uhr Morgens im Winter.
in St. Petersburg	—7°	+16°
in Tiflis	—8°	+ 6°

B. Wirkungen der thermischen Verschiedenheit von Wasser und Land.

4. Die Abnahme des Jahresmittels der Temperatur vom Aequator zum Pol ist größer über dem Lande als über dem Wasser, wegen der Beweglichkeit des Wassers und seiner größeren Befähigung zur Aufspeicherung der Wärme. Die Oberfläche des Wassers ist durchschnittlich in niederen Breiten etwas kühler, in höheren bedeutend wärmer als die unterste Luftschicht, besonders bei Lufttemperaturen unter Null über offenem Wasser. Nach Zenker ist die Normaltemperatur der untersten Luftschicht

Breite	0	10	20	30	40	50	60	70	80	Pol.
im Landklima	34·6	33·5	30·0	24·1	15·7	5·0	—7·0	—19·0	—24·9	—26·1
im Seeklima	26·1	25·3	22·7	18·8	13·4	7·1	0·3	—5·2	— 8·2	—8·7

5. Aus denselben Ursachen ist der Temperaturunterschied der Jahres- und Tageszeiten auf dem Lande größer als auf dem Meere und verspäten sich die Wendepunkte der Jahresperiode auf dem letzten. Vergleicht man die Unterschiede der Mitteltemperaturen des Juli mit denen des Januar für verschiedene Orte des 52. Breitengrades, so beträgt er in Valentia (Irland) 8°, in Nertschinsk 52°.

6. Gegen abkühlende Einflüsse verhält sich mit hinreichend dickem Eis bedecktes Wasser wie Land und zeigt mit Schnee bedecktes Land die Eigenschaften des Landes in erhöhtem Maaße. Gegen Erwärmungen aber, die über den Gefrierpunkt hinausführen, verhalten sich beide noch stumpfer als Wasser.

C. Wirkungen der Winde und Meeresströmungen.

7. Die Bewegung der Luft wirkt, auch wo sie nicht überwiegend nach einer Richtung geschieht, auf die durch Unterschiede in der Ein- oder Ausstrahlung erzeugten Temperaturunterschiede mäßigend ein. Durch die vorherrschenden Winde werden diese Temperaturverhältnisse in deren Richtung verschoben: Winde von der Polarseite des Horizonts bringen die Kälte, solche von der Aequatorialseite die Wärme in andere Breiten, landeinwärts

wehende Winde bringen das Seeklima aufs Land, seewärts wehende das Landklima auf die See. Die Richtung, aus der die wärmsten und die kältesten Winde kommen, stellen sich daher für die einzelnen Länder verschieden.

8. Ebenso verschieben die Meeresströmungen die Temperaturverhältnisse in der Richtung ihrer Bewegung. Polwärts fließende sind relativ warm, äquatorwärts fließende oder aus der Tiefe aufgestiegene Wassermassen sind kalt und beeinflussen auch die auf ihnen liegende Luft in gleichem Sinne. So ist die Luft z. B. über dem Golfstrom relativ zur Breite warm, die über den kalten relativ kalt. Aber die Wirkung des Golfstroms pflanzt sich nach Europa fort, statt nach dem viel näher gelegenen Amerika.

9. Die Behinderung der Winde durch Gebirge ertheilt dem Klima locale Wärmeeigenschaften: ist die Behinderung allseitig, so kann die Strahlung, besonders die Ausstrahlung, unbehindert ihre Wirkung entfalten (Thalklima); ist sie nur von der kälteren, polaren und Landseite gegeben, so kann die mittägige Exposition oder das warme Meer oder beides seine wärmende Wirkung ausüben (Winterkurorte). Kommt ein bedeutender Luftdruckunterschied zwischen beiden Seiten des Gebirges zu Stande, so wirkt derselbe dahin, daß die Luft auf der Seite des niedrigen Drucks stürmisch herabgezogen wird und hier als trockener und je nach ihrem Ursprunge heißer oder kalter Wind empfunden wird (Föhn, Bora).

II. Verticale Vertheilung der Temperatur.

Hier ist der Gegensatz vom vorhergehenden Regel. Während bisher stärkere Sonnenstrahlung höhere Lufttemperatur hervorrief, haben wir mit zunehmender Höhe, also intensiverer Strahlung, tiefere Lufttemperatur. Die Abnahme erfolgt rasch. Eine Erhebung um 1 km bringt durchschnittlich eine Temperaturerniedrigung nm 4—8° hervor. Für diese Temperaturänderung wäre eine Annäherung an den Pol um 10 Breitengrade nöthig, also eine Bewegung um 1000 km in horizontaler Richtung.

Als Ursachen hierfür sind vor Allem folgende drei anzusehen.

1. Beim Auf- oder Absteigen ändert sich der Druck, unter dem die Luft steht. Jedes Gas aber erwärmt sich bei zunehmendem Druck uud kühlt sich bei abnehmendem Druck ab. Die Größe der Temperaturänderung beträgt für trockene Luft 10° für jedes km Höhenänderung.

2. In feuchter Luft führt aber diese Abkühlung nach einiger Zeit Condensation (Wolkenbildung) herbei. Die dabei freiwerdende Wärme verlangsamt die Abkühlung bei weiterem Aufsteigen etwa auf die Hälfte. Umgekehrt bringen herabfallende Wassertropfen niedrigere Temperatur von oben mit und erzeugen auch durch Verdunstung Kühle. Hierbei hat man es nur mit Umsetzung von freier Wärme in Disgregation zu thun.

3. Da die Neigung zu verticalen Bewegungen um so größer ist, je schneller die Temperatur nach oben abnimmt, dagegen das Gleichgewicht stabil ist, wenn die Luft oben wärmer oder doch wenig kälter ist als unten, so sind die letzteren Zustände langdauernd, die ersteren schnell vorübergehend, und im Mittel ist die vertikale Temperaturänderung nicht 10°, sondern 4—5° pro km.

Die absolute Höhe der Temperatur wird bestimmt

4. durch diejenige Temperatur, bei welcher auf der Erdoberfläche ein Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Ausgabe der Wärme stattfindet. Der wichtigste dieser Processe ist die Strahlung. Die Processe wirken alle auf die verticale Temperaturvertheilung ein. In Folge davon ist die Vertheilung in Gebirgen anders als in der freien Atmosphäre.

Die Ballonfahrten haben eine Verlangsamung der Temperaturabnahme bis in die obersten Schichten ergeben. Die Resultate sind aber wegen des Einflusses der Strahlung noch unsicher.

Im Gebirge wächst die verticale Temperaturabnahme mit der Steilheit der Abhänge. Sie nähert sich in den obern steileren Theilen sehr den Verhältnissen in der freien Atmosphäre.

In der Höhe ist die jährliche Temperatur geringer und verspätet gegenüber den Thälern. Das Höhenklima nähert sich dem Seeklima. Die oreographischen Verhältnisse und die Nähe des Meeres, sowie die Beschaffenheit der Küste spielen eine große Rolle für den Unterschied der Jahreszeiten. In der freien Atmosphäre über Europa ist letzterer in 10 000 m Höhe wohl Null.

Bezold geht von den auf- und absteigenden Luftströmungen aus. Hat man einen adiabatisch aufsteigenden Luftstrom, so ist der Temperaturgradient nach der Höhe ungefähr 1° pro 100 m, so lange der Luftstrom trocken ist. Sobald Condensation eintritt, nimmt der Temperaturgradient plötzlich ab und nimmt erst wieder zu, wenn die Ausscheidung langsam wächst. Erst wenn aller Wasserdampf herausgefallen ist, strebt er asymptotisch dem Werthe

von 1° pro 100 m zu. Bei absteigenden adiabatischen Strömen ist der Temperaturgradient constant gleich dem letzten Werthe. Steigt die Luft zuerst auf und dann ebenso lange ab, so ist der Teperaturgradient das Mittel aus beiden Werthen.

Die auf- und absteigenden Luftmassen haben aber verschiedene Anfangstemperaturen und sehr wechselnden Feuchtigkeitsgehalt. Die Condensation tritt in sehr verschiedenen Höhen auf, und der Temperaturgradient zeigt in keiner Höhe eine plötzliche Abnahme. Die verticale Temperaturabnahme wird in den untersten Schichten ziemlich groß sein, in den Höhen der kräftigsten Wolkenbildung ein Minimum erreichen, dann wieder zunehmen und in sehr großen Höhen den Werth 1° pro 100 m erreichen. Folgende aus den Berliner Ballonfahrten gewonnene Zahlen zeigen dieses Verhalten:

	I		II	
Zwischen	$-\Delta t$	n	$\Delta t'$	n'
0—1000 m	0·50	67	0·61	59
1000—2000	0·50	62	0·54	58
2000—3000	0·54	46	0·54	46
3000—4000	0·53	41	0·54	39
4000—5000	0·64	24	0·64	24
5000—6000	0·69	14	0·69	14
6000—7000	0·68	6	0·68	6
7000—8000	0·67	5	0·72	5
8000—9000	0·90	2	0·90	2

Hier bedeutet Δt die Temperaturabnahme für 100 m, n die Anzahl der Fahrten, aus denen die Resultate gewonnen sind. Bei I sind alle Fahrten berücksichtigt, bei II nur die, bei welchen keine Temperaturumkehr beobachtet wurde. Das Minimum in der Schicht der stärksten Wolkenbildung (2000—4000 m) ist sehr deutlich. Dagegen tritt die rasche Abnahme der Temperatur in den untersten Schichten nur sehr wenig hervor. Sie läßt sich also durch adiabatische Ströme allein nicht erklären. Es wirkt hier offenbar noch die Ein- und Ausstrahlung der Erdoberfläche mit, die eine Abkühlung der unteren und eine Erwärmung der oberen Schichten zur Folge haben muß.

Die Untersuchung der Einwirkung der großen Convection zwischen Aequator und den arktischen Regionen sei hier übergangen.

Der höchste bisher gemessene Luftdruck auf der Erde wurde am 13. Januar 1900, 7 Uhr Morgens in Barnaul, Gouvernement Tomsk, 170 m über dem Meeresspiegel beobachtet. Er betrug 789·2 mm, was auf den Meeresspiegel reducirt 808·7 mm geben würde. Das sind 0·3 mm mehr als das Minimum in Irkutsk 1896 (808·4 mm)[1]).

---

1) Met. Zschr. Bd. 17. S. 207. 1900.

III.

Chemie und chemische Technologie.

Die Elemente und ihre Verbindungen.

Chlor.

Nachdem im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuchs, S. 245 bis 272) über das Chlor selbst eingehend Bericht erstattet worden ist, sollen diesmal die Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff besprochen werden.

Chlorwasserstoff und Salzsäure. — Eine wichtige Aufgabe ist die Gewinnung von Salzsäure aus den Nebenprodukten des Ammoniaksodaprocesses. Dieselbe ist nach O. N. Witt folgendermaßen zu lösen[1]). Die Ablauge von der Carbonisirung im Solvayproceß wird eingedampft, wobei sich Kohlensäure entwickelt, die wieder in den Proceß zurückkehrt. Ist der Rückstand halb trocken, so kommt er in besondre Trockenapparate und wird schließlich in Oefen calcinirt. Hierbei entweicht reiner Salmiak, während Kochsalz zurückbleibt und als solches verkauft werden kann. Der Salmiak wird dagegen im Sulfatofen mit syrupöser Phosphorsäure so hoch erhitzt, daß zweibasisches Ammonphosphat entsteht, während Chlorwasserstoff entweicht. Hört die Entwicklung des letzteren Gases auf, so erhitzt man das Ammoniumbiphosphat weiter, bis Ammoniak fortgeht, das man wieder zur Sodafabrikation verwerthet. Die betreffenden Reaktionsgleichungen sind also: $NH_4Cl + H_3PO_4 = NH_4\ H_2PO_4 + HCl$; $NH_4H_2PO_2 = NH_3 + H_2O + HPO_3$.

1) Bull. Mulh. 65. 1895 p. 321.

Es hinterbleibt sonach Metaphosphorsäure, die von neuem zur Salmiakzersetzung dienen kann. — Auch für die Salzsäuredarstellung ist das Chlormagnesium vorgeschlagen worden, wie man es zur Chlordarstellung verwendet hat (vergl. vorigen Jahrgang S. 255). Und zwar hat G. Eschellmann insbesondre die sog. Endlauge der Staßfurter Kaliindustrie im Auge, aus deren Chlormagnesium die Salzsäure gewonnen werden soll [1]). Das Chlormagnesium $MgCl_2 + 6H_2O$ liefert bei Rothgluth etwa 50% des Chlors als Salzsäure, während man den Rest des Chlors erst durch Zufuhr von Wasserdampf austreiben kann. Das älteste Patent auf ein solches Verfahren ist das von Clemm (1864). Hierbei wird das Salz in Oefen von außen erhitzt und während der Hitze Wasserdampf über das Salz geleitet. Die so gewonnene Salzsäure ist rein und läßt sich leicht condensiren. Aber die Zersetzungsöfen müssen aus Steinen gebaut werden, da Eisen bei 500° durch Chlorwasserstoff angegriffen wird; daher verlangt das Verfahren viel Heizmaterial. Weiter muß der Wasserdampf überhitzt sein. Da er aber über das Salz streicht, kommt er nur mangelhaft mit demselben in Berührung. Eine zweite Gruppe von Methoden geht von Gemischen des Chlormagnesiums mit solchen Salzen aus, die erst bei Rothgluth ihr Wasser verlieren (Eschellmann 1881, Bohlig und Heyen 1886, Konther 1887), z. B. mit Kieserit, Bittersalz oder Chlorcalcium. Nach dem Austreiben des Chlorwasserstoffs, das sehr hohe Heizungskosten verursacht, waren die zugemischten Salze durch Auslaugen mit Wasser wieder zu gewinnen, was aber ebenfalls theuer ist. Am meisten zu empfehlen ist ein drittes Verfahren, bei dem man das krystallisirte Chlormagnesium mit directer Flamme erhitzt, entweder durch Verbrennung stark feuchter Kohle oder unter Zumischung von Wasserdampf zu den Verbrennungsgasen. Die directe Berührung der Heizgase mit dem Chlormagnesium führt eine bessere Heizung herbei; das gesonderte Zuführen des Wasserdampfs kommt in Wegfall. Aber allerdings ist es schwierig, die Condensation der Salzsäure nach Wunsch auszuführen. Die Säure fällt verdünnt und unrein aus. Auch darf die Feuerung nicht mit Luftüberschuß arbeiten. Das Weldon-Pechiney-Verfahren gehört hierher, zeichnet sich

1) Chem. Ind. 12. 1889 S. 2, 25, 51.

aber durch einen eigenthümlichen, sehr empfehlenswerthen Zersetzungsofen aus.

Sehr originell ist das Verfahren der Salzsäuredarstellung aus Chlorcalcium, welches K. Jung und V. Steuer in Vorschlag bringen (DRP. 91205)[1]. Darnach sollen die Chlorcalciumablaugen der Ammoniaksodafabriken concentrirt und dann mit Kupfervitriollösung versetzt werden. Es scheidet sich Calciumsulfat ab, das durch Filtration von der Kupferchloridlösung getrennt, dann getrocknet und zu Schwefelcalcium reducirt werden soll. Nach dem Chance-Claus-Verfahren (vergl. Jahrb. 26. 1890 S. 264, 268) soll dann aus dem Sulfide Schwefelwasserstoff entwickelt und dieser zur Fällung von Schwefelkupfer aus der Kupferchloridlösung benutzt werden. Hierbei geht Salzsäure in Lösung. Das Schwefelkupfer wird dann durch langsame Oxydation wieder in Kupfervitrol umgewandelt. Die Concentration der Salzsäure hängt natürlich von derjenigen der verwendeten Lösungen ab. Soll die Säure sulfatfrei sein, so darf man nicht die ganze theoretische Menge an Kupfervitrol zur Fällung benutzen; ein etwaiger Chlorcalciumgehalt würde z. B. bei der Verarbeitung auf Chlor nach dem Weldon-Verfahren (vergl. Jahrb. 21. 1885 S. 285, 286) nicht stören. — Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesiumlaugen wollen auch C. Schwarz und A. Weishut gewinnen (DRP. 96158)[2]. Die Ablaugen sollen eingedampft und der Rückstand soll mit Barymsulfat und Kohle verschmolzen werden z. B. 1) $CaCl_2 + BaSO_4 + 4C = CaS + BaCl_2 + 4CO$. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die Chlorbaryumlösung mit Glaubersalz gefällt: 2) $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$. Während das Barymsulfat von neuem zum Umsatz nach 1) dient, soll aus der Kochsalzlösung zunächst durch Eindampfen das feste Salz und dann aus diesem nach dem Sulfatverfahren $Na_2SO_4 + 2HCl$ gewonnen werden.

Eine technische Darstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff haben sich H. und W. Pataky patentiren lassen (DRP. 114219)[3], wobei Kohle als Contactsubstanz die Vereinigung der Gase ohne Explosion herbeiführen soll. Chlor

1) Chem. Ztg. 21. 1897 S. 337. — Rep. S. 136.
2) Ebendas. 22. 1898 S. 272.
3) Ebendas. 24. 1900 S. 905.

und Wasserstoff müssen zu gleichen Volumen angewendet und durch eine Reihe thönerner Apparate geschickt werden, die mit grobgepulverter Holzkohle gefüllt sind. Innerhalb der Kohle bildet sich Chlorwasserstoff, der zunächst von der Kohle zurückgehalten, aber abgegeben wird, sobald die Kohle mit dem Gase gesättigt ist. Ueberschuß an Wasserstoff stört den Proceß nicht, wohl aber würde Ueberschuß an Chlor beim Einleiten des Gases in Wasser eine chlorhaltige Salzsäure liefern. Das Verfahren kann nur den Zweck haben, sehr reine und concentrirte Salzsäure zu geben, da es im übrigen durch die Herstellung des richtigen Chlor-Wasserstoffverhältnisses und die vorangehende Chlordarstellung zweifellos kostspieliger ist, als die gewöhnlichen Methoden der Salzsäurefabrikation.

Die Ueberführung von Chlor in Salzsäure hat auch R. Lorenz studirt und zwar mit Rücksicht darauf, daß man bei vielen elektrolytischen Processen, die zu ganz anderen Zwecken ausgeführt werden, Chlor als Nebenproduct gewinnt [1]). Es wird dieses Salzsäurefabrikationsverfahren um so mehr sich nöthig machen, als die Sodagewinnung nach Le Blanc mehr und mehr durch den Ammoniaksodaproceß verdrängt wird und damit die bisherige Hauptquelle für die Salzsäure, die Sulfatbereitung, anfängt, spärlicher zu fließen. Lorenz schlägt nun vor, ein Gemisch aus Chlor und Wasserdampf durch schwach rothglühende Holzkohlen oder Koks zu leiten, wobei alles Chlor in Chlorwasserstoff übergeführt, daneben aber wenig Kohlendioxyd und soviel Kohlenoxyd gebildet wird, daß letzteres zum Heizen des Apparats ansreichen dürfte. Das Verfahren ist auch für Bromwasserstoffsäure anwendbar und wurde in England patentirt [2]). Die Reactionsgleichung wäre $Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO$ im idealen Falle, während nach A. Naumann und F. G. Mudford die Wechselwirkung ganz überwiegend nach der Gleichung $2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$ verläuft [3]). Erst wenn die glühende Kohlenschicht sehr lang ist, findet natürlich der Proceß $CO_2 + C = 2CO$ statt. Sind ausreichende Chlormengen vorhanden, so kann sich übrigens auch, und zwar schon bei niedrigen Temperaturen, der Proceß $Cl_2 + H_2O$

1) Ztsch. f. anorg. Chemie 10. 1895 S. 74.
2) Chem. Ztg. 20. 1896 S. 441.
3) Berl. Ber. 30. 1897 S. 347.

$+ CO = 2HCl + CO_2$ abspielen, der ja allerdings Chlorwasserstoff, daneben aber wiederum Kohlendioxyd liefert. Andererseits sind die sämmtlichen angeführten Reactionen mit Wärmeentwicklung verbunden, so daß die Wärmezufuhr von außen nicht allzugroß zu sein braucht, vielleicht entbehrt werden kann. Nur muß ein Ueberschuß an Wasserdampf vermieden werden.

Eine sehr wesentliche Einrichtung in den Salzsäurefabriken ist der Codensationsapparat für die Salzsäure, d. h. die Vorrichtung, durch welche der Chlorwasserstoff in wässrige Lösung übergeführt wird. Besonders interessant ist die von Schlösing angegebene Condensation bei hoher Temperatur, bei der nach G. Lunge unter Temperaturen über dem Siedepunkte der Säure und in einem sehr kleinen Raume verdichtet wird, aber nur Säure bis zur Concentration von 14° B (D = 1·1074, 22% HCl) erhalten werden kann [1]. Man hat versucht, diese schwache Säure dann durch Pfannengase zu verstärken, was sich aber praktisch nicht bewährt hat. In England wird die Salzsäure oft ohne vorherige Kühlung condensirt, was allerdings ungeheuer große Koksthürme erfordert, aber immerhin doch eine Säure von 17·5° B (D = 1·138; 27·9% HCl) ergiebt. Das Beste bleibt indessen die Combination von Thonvorlagen (Tourills) mit einem Thurme, den man als Plattenthurm construiren und dann ziemlich klein halten kann (vgl. auch Jahrb. 27. 1891 S. 275). Die Hebung der Salzsäure geschieht jetzt ohne Schwierigkeit durch Membranpumpen, thönerne Pumpen, Emulseure, Pulsometer u. s. w.; hauptsächlich das Laurent'sche Pulsometer (Thongefäße mit Thonröhren) hat sich gut bewährt. F. Hurter macht darauf aufmerksam, daß zwar die Wärmemenge sehr groß ist, welche sich beim Auflösen von Chlorwasserstoff in Wasser entwickelt, die Wärmemenge dagegen nicht besonders in's Gewicht fällt, die das heiße Gas direct an das Wasser abgiebt [2]. Er hält daher die Kühlung des Condensators für viel wichtiger, als diejenige des heißen Gases. Erst wenn der Chlorwasserstoff sehr viel Wasserdampf mitbringt, muß auch schon das Gas gekühlt werden. — Der schon erwähnte Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm zur Condensation der Salz-

---

1) Ztschr. für angew. Chemie 1889 S. 663.
2) Chem. Centralbl. 1890¹ S. 228. — Chem. Ind. 14. 1891 S. 21.

säure ist von verschiedenen Seiten eingehender Beurtheilung unterzogen worden. Sein Princip besteht nach G. Lasche darin, den zu condensirenden Gasen abwechselnd eine möglichst große Absorptionsfläche zu bieten und sie dann durch Siebplatten durchzutreiben, so daß die Berührung zwischen Gas und Wasser eine möglichst vielfache und innige wird (D.R.P. 35126, 40625, 50336, 63799)[1]. Besonders empfehlenswerth ist die zweitheilige Form des Thurms. Nach G. Lunge gestattet die Einrichtung des Thurms die Reaction des Gases auf die Flüssigkeit in einem außerordentlich kleinen Raume und auf bemerkenswerth einfache Weise. Am Thurme kann vortheilhaft noch der Wassermesser von G. Schüler angebracht werden. R. Heinz weist auf die Vortheile des Guttmann'schen Kugelthurms auch für die Salzsäurecondensation hin[2]. Bei dieser Einrichtung müssen die Gase einen Thurm aufwärts passiren, der mit gelochten Hohlkugeln, doch auch unter Umständen mit Vollkugeln beschickt ist. Hauptsächlich wurde diese Anordnung in Gloverthürmen der Schwefelsäurefabriken ausprobirt. Der Vortheil der Kugeln soll in der großen Oberfläche liegen, die sie den Gasen darbieten, und ferner darin, daß sie selbst gegenüber den Plattenthürmen noch Verringerung der Höhe zulassen. Die Durchmesser der Hohlkugeln schwanken zwischen 57 und 70 mm mit 7 bis 15 mm Lochweite; für die Vollkugeln ist ein Durchmesser von 60 mm empfehlenswerth. (Vgl. übrigens über Condensationsanlagen das bei Besprechung der Salpetersäurefabrikation Gesagte: Jahrb. 31. 1895 S. 230). — Die gewöhnliche Einrichtung der Condensationstöpfe oder Tourills ist die, daß die Flüssigkeit durch horizontale in der Wasserlinie angebrachte Stutzen mit schwach nach unten geneigten Zwischenrohren von Topf zu Topf läuft, wobei der folgende Topf stets etwas tiefer steht. Nach Putzer setzen sich bei dieser Anordnung aber leicht Luftblasen in den Verbindungsrohren fest, die dann gleich theilweise geschlossenen Ventilen wirken und den Ablauf erschweren, so daß Störungen bis zum Ueberlaufen der Töpfe eintreten können[3]. Putzer schlägt daher vor, das vom Boden des einen Topfes ausgehende Auslaufrohr in einen schräg nach oben gerichten

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1894 S. 610, 615. — 1895. S. 373, 374. 2) Ebendas. 1901 S. 132.
3) Ebendas. 1897 S. 245. — Chem. Ztg. 22. 1898 S. 525.

Stutzen enden und das Verbindungsrohr schräg aufwärts nach einem ihm zugerichteten, aber in höherem Niveau ausmündenden Einlaufstutzen des nächsten Topfes gehen zu lassen. Auf diese Weise würde ein Festsetzen von Luftblasen unmöglich werden. Auch werden Tourills mit innerer Scheidewand hergestellt, welche von oben bis ins Flüssigkeitsniveau reicht und hier Durchlaßöffnungen besitzt. Die Gase werden somit gezwungen, über die Oberfläche der Flüssigkeit zu streichen und können nicht einfach am Kopfe der Töpfe von Einlaß- zu Austrittsrohr gelangen. Die Deutsche Steinzeugwaarenfabrik in Friedrichsfeld sucht die gleichen Vorzüge in einer anderen Weise zu erreichen, indem sie nämlich das Einhängerohr in seiner Richtung über den Rand des Topfes nach außen verlängert und hier durch einen leicht abnehmbaren Deckel verschließt, gleichzeitig aber da, wo der Auslaufstutzen seitlich in das Einhängerohr mündet, eine Siebplatte einschaltet [1]). Durch Oeffnen des Deckels gewinnt man die Möglichkeit, das Einhängerohr zu reinigen, so daß Verstopfungen ausgeschlossen sind. Gleichzeitig entweichen hierbei etwa im Auslauf sitzende Luftblasen. In das Auslaufsrohr können aber keine Schmutztheile gelangen, da sie von dem Siebe zurückgehalten werdeu. — E. de Haën in List vor Hannover will chemisch reine Salzsäure darstellen, indem er arsenfreie Salzsäure in ein Bad von siedender verdünnter Schwefelsäure einlaufen läßt, deren Siedepunkt nur 10° über dem der Salzsäure liegt (DRP. 121886) [2]). Es destillirt dann in ununterbrochenem Strome eine reine Salzsäure von derselben Concentration wie die ursprünglich verwendete Säure. Die Dämpfe treten in Condensationsschlangen aus Thon ein; das Destillationsgefäß wird aus Blei hergestellt.

Vom Chorknallgas hat D. Amato festgestellt, daß dasselbe bei + 12° im Sonnenlichte nicht explodirt, ja nicht einmal Chlorwasserstoff liefert; auch vermag die Sonnenwärme (bei + 29°) allein die Verbindung nicht herbeiführen, so daß also sie und das Sonnenlicht gemeinsam wirken müssen, wenn HCl entstehen soll [3]). In gleicher Weise hat R. Pictet constatirt, daß elektrolytisch hergestelltes, feuchtes Chlorknallgas bei — 25° durch

1) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 64.
2) Ebendas. 25. 1901 S. 570.
3) Chem. Centralbl. 1885 S. 868.

Magnesiumblitzlicht nicht zur Explosion gelangt [1]). Die niedrige Temperatur schwächt offenbar das Verbindungsbestreben in außerordentlicher Weise ab. A. Gautier und H. Hélier haben den Einfluß des weißen Lichtes auf Chlorknallgas studirt und gefunden, daß er besonders in der Erniedrigung der Reactionstemperatur beruht, auch durch die zunehmende Chlorwasserstoffbildung zwar geschwächt, aber nie aufgehoben wird [2]). Feuchtigkeit und Chlorüberschuß begünstigen die Einwirkung des Lichts.

Die Dichte des Chlorwasserstoffs beträgt nach A. Leduc und P. Sacerdote 1·2696 (mit Genauigkeit bis auf eine Einheit der letzten Stelle), die kritische Temperatur 52° und der kritische Druck 83 Atm. [3]). Bei — 77° ist nach H. Biltz die Dichte 1·197, also kaum verändert, so daß auch bei dieser niedrigen Temperatur die Molekularformel HCl sein würde [4]). Unter das specifische Gewicht der Salzsäure bei verschiedenen Concentrationen haben G. Lunge und L. Marchlewski auf Grund umfänglicher Experimentalunterlagen eine neue Tabelle aufgestellt, die mehrfach (namentlich in den höchsten Concentrationen) von der gewöhnlich angeführten, die von Kolb herrührt, abweicht [5]). Die Salzsäure der Apotheken soll nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich IV 25 procentig sein und bei 15° D = 1·124 besitzen; zum Neutralisiren von 5 ccm dieser Säure sollen 38·5 ccm Normalkalilauge nöthig sein. O. Schmatolla macht darauf aufmerksam, daß oft Salzsäure mit der vorschriftsmäßigen Dichte einen zu kleinen Titer, solche mit vorschriftsmäßigem Titer ein abweichendes specifisches Gewicht besitzt [6]). Er führt dies, da die angewendeten Säuren als „rein" bezeichnet waren, auf geringe Verunreinigungen zurück, die die Säure dem Glase der Vorrathsgefäße entzogen habe.

Nach L. Backelandt werden Chlorwasserstoff wie Salzsäure von der Luft unter Chlorabscheidung und Wasserbildung oxydirt [7]). Will man also vermeiden, daß Salzsäure

---

1) Chem. Ztg. 19. 1895 S. 425. 2) Ebendas. 21. 1897 S. 491.
3) Compt. Rend. 116. 1893 p. 968. — 125. 1897 p. 397.
4) Ztschr. f. phys. Chemie 10. 1892 S. 358.
5) Ztschr. f. angew. Chemie 1891 S. 133.
6) Chem. Ztg. 25. 1901 Rep. S. 154.
7) Chem. Centralbl. 1887 S. 1217. — 1888 S. 135, 136.

beim Aufbewahren chlorhaltig wird, so muß man die Luft sorgfältig durch Chlorwasserstoff verdrängen. A. Richardson glaubt, daß bei der Oxydation des Chlorwasserstoffs durch Luft das Licht die Hauptrolle spiele; außerdem müsse auch — wenigstens für das Gas — überschüssiger Sauerstoff und weiter Feuchtigkeit vorhanden sein. Mitunter gehe das frei werdende Chlor in Chlormonoxyd Cl_2O über. Die Nothwendigkeit der Gegenwart von Wasser sucht H. E. Armstrong damit zu erklären, daß in Gasgemischen chemische Veränderungen nur eintreten, wenn eine vergleichsweise hohe elektromotorische Kraft vorhanden ist. Vermuthlich spielt aber insbesondere die Jontisirung des Chlorwasserstoffs in wässriger Lösung eine Rolle.

Zahlreich sind die Angaben darüber, wie man arsenfreie Salzsäure gewinnen könne (vergl. Jahrb. 21. 1885 S. 305). Nach R. Otto kann man durch Fällung mit Schwefelwasserstoff sehr kleine Mengen Arsen nicht ausscheiden, dagegen größere Mengen vollständig[1]). Ebenso soll die Fällung selbst kleiner Arsenmengen vollständig sein, wenn andre fällbare Stoffe zugegen sind. Es ist daher leichter, eine arsenfreie Salzsäure aus der rohen als aus der schon möglichst reinen zu gewinnen. Man soll am besten wie folgt verfahren. Die rohe Salzsäure des Handels wird bis auf D = 1·2 verdünnt, und hierauf leitet man so lange gewaschenen Schwefelwasserstoff ein, bis die Säure eben darnach riecht. Man läßt nun im verschlossenen Gefäße 24 Stunden bei 30 bis 40° stehen und leitet nunmehr nochmals Schwefelwasserstoff ein, bis die Säure wieder darnach riecht. Nunmehr läßt man so lange stehen, bis möglichst vollständige Klärung eingetreten ist, und decantirt vorsichtig. Die abgegossene Säure wird schließlich filtrirt und der Destillation unterworfen. Die erste Fraction wird beseitigt, da sie noch Schwefelwasserstoff enthält; die zweite Fraction ist arsenfreie Salzsäure, wenn man ungefähr ein Zehntel von der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte zurück läßt. — H. Beckurts empfiehlt die Destillation der Salzsäure mit Eisenchlorür, wobei die ersten 30% des Destillats arsenhaltig, die folgenden 60% aber arsenfrei sein sollen[2]). — G. Friese empfiehlt die Darstellung der arsenfreien

1) Berl. Ber. 19. 1886 S. 1903.
2) Chem. Centralbl. 1887 S. 1367.

Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure, jedoch unter genügender Waschung des Chlorwasserstoffs durch Wasserdampf oder kochendes Wasser [1]). Denn mit heißem Wasser setzt sich das Chlorarsen zu Arsentrioxyd und Salzsäure um, und wenn man die Sättigung des Wassers mit Salzsäure vermeidet, was eben durch Hitze geschieht, verflüchtet sich auch das Arsen nicht wieder. Immerhin ist zu empfehlen, von Zeit zu Zeit frisches Waschwasser vorzulegen. H. Beckurts und G. Frerichs weisen darauf hin, daß dieser Wechsel des Wassers sogar recht oft geschehen müßte, da sich heißes Wasser bis zu etwa 20% Chlorwasserstoffgehalt anreichert und mit einer zwanzigprocentigen Salzsäure der Umsatz $2AsCl_3 + 8H_2O = As_2O_3 + 6HCl$ nicht mehr stattfindet, vielmehr das Chlorarsen unverändert entweicht [2]). J. Habermann hat die von Bensemann bereits 1883 vorgeschlagene Methode von neuem aufgenommen und empfiehlt, der sog. chemisch reinen Salzsäure des Handels etwa 0·5 g chlorsaures Kalium pro Liter zuzusetzen und dann abzudestilliren [3]). In der Vorlage soll sich soviel Wasser befinden, daß der Chlorwasserstoffgehalt des Destillats 20 bis 25% beträgt, wenn der Retorteninhalt zu 2/3 bis 3/4 abdestillirt ist. Außerdem muß auch der erste Theil des Destillats gesondert aufgefangen und beseitigt werden, da er arsenhaltig ist; die Hauptmasse des Arsens bleibt jedoch im Retortenrückstand. — J. R. Wylde, J. W. Kynaston und J. Brock wollen arsenfreie Salzsäure auf technischem Wege gewinnen, indem sie Chlorwasserstoff abkühlen und dann in einen mit trocknen Koks gefüllten Thurm gleichzeitig mit wenig Chlor eintreten lassen; in einem zweiten Thurme soll dann die Absorption wie üblich erfolgen und die Salzsäure zwar etwas chlorhaltig, jedoch arsenfrei ausfallen [4]). Wodurch bei diesem Verfahren im „trocknen Thurme" das Arsen zurückgehalten werden soll, ist nicht gesagt, auch nicht abzusehen.

Die Salzsäure ist in hygienischer Beziehung nach K. B. Lehmann für kürzere Einathmung in Luft bis zu 0·1%

1) Chem. Ind. 19. 1896 S. 487.
2) Chem. Ztg. 21. 1897 Rep. S. 1.
3) Ztschr. f. angew. Chemie. 1897. S. 202.
4) Chem. Ztg. 22. 1898 S. 24, 527.

ohne schädliche Nachwirkung[1]). Nach Wieler steigert sich die Athmung von Eiche und Buche durch Salzsäuregehalt der Luft bedeutend, schon bei 1 Vol HCl in 3 bis 4 Hunderttausend Vol. Luft auf das Doppelte; die Assimilation wird erheblich beeinträchtigt und die Ableitung der Assimilationsproducte bedeutend verzögert[2]). Die Pflanze scheint also besonders empfindlich gegen einen Salzsäuregehalt der Luft zu sein.

Unterchlorige Säure und Hypochlorite. — Ueber die Oxyde des Chlors und die entsprechenden Säuren nebst Salzen haben wir zuletzt 1892 berichtet (Jahrb. 28 S. 236 ff.), und auf die damaligen Mittheilungen sei zunächst hingewiesen. Diesmal wollen wir uns zunächst mit dem wichtigsten Hypochlorit, mit dem Chlorkalk, beschäftigen.

Die Darstellung des Chlorkalks aus gelöschtem Kalk und Chlor in der üblichen Weise erfordert ziemlich viel Handarbeit, daher der schon 1877 von Hargreaves gemachte Vorschlag mechanischer Betriebseinrichtungen etwa seit 1881 häufig weiter verfolgt und mit Erfolg praktisch verwerthet worden ist. Der Proceß selbst ist auch hierbei der alte geblieben, und es ist nicht wahrscheinlich, daß das von J. D. Pennock und J. A. Bradburn angegebene neue Verfahren irgendwo praktische Bedeutung erlangt haben sollte[3]). Darnach soll Kochsalz durch Salpetersäure zersetzt und das entwickelte Chlorgas zur Beseitigung der nitrosen Gase mit Braunstein in Salpetersäure gewaschen werden. Das Chlor dient nun der Chlorkalkbereitung; der bei der Chlorentwicklung entstehende Natronsalpeter soll durch Auskrystallisiren gewonnen, die Mutterlauge von neuem zur Chlorfabrikation verwendet werden. Der Salpeter wird mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Eisenoxyd gemischt im Luftstrome bis zur Rothgluth erhitzt, wobei der folgende Umsatz stattfinden soll: $6NaNO_3 + Fe_2O_3 = 3Na_2O + 2Fe(NO_3)_3$; $Fe(NO_3)_3 = Fe_2O_3 + 3N_2O_5$. Die entweichenden Stickstoffoxyde werden in Salpetersäure umgewandelt. — Das bisherige Verfahren der Chlorkalkfabrikation wird hauptsächlich von den elektrolytischen Methoden bedroht, weil nach R. Hasenclever aus 100 t Kochsalz mehr als doppelt so viel Chlorkalk wie Soda

1) Chem. Ind. 9. 1886 S. 284.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 1035.
3) Chem. Ind. 16. 1893 S. 372.

gewonnen werden kann [1]). Die jährliche Sodaproduction in Europa ist etwa 5 bis 6 mal so groß wie die an Chlorkalk, der Absatz an Chlorkalk also weit beschränkter. In Deutschland hat sich durch die Herstellung von Chlorkalk aus Staßfurter Chlormagnesium und nach dem elektrolytischen Verfahren die Marktlage wesentlich verändert; es wird bereits mehr Chlorkalk aus- als eingeführt, und die Concurrenz verschärft sich noch weiter. Nach A. Sinding-Larsen wäre allerdings elektrolytisch hergestelltes Chlor nicht vortheilhaft zur Chlorkalkfabrikation verwendbar, weil dasselbe „zu reaktionsfähig" sei, indem es nach den Gleichungen $Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO + 2HCl + O$ und $CaO + 2HCl + O = CaCl_2 + H_2O + O$ aus dem Kalk Sauerstoff frei mache [2]). Diese störende Einwirkung soll durch Erhitzen des getrockneten Chlors auf 700 bis 800° mit darauf folgender Abkühlung beseitigt werden (DRP. 99767). Bei der Eigenthümlichkeit der gemachten Voraussetzung ist aber wohl eine Bestätigung derselben abzuwarten, ehe man ihr Bedeutung beilegen kann.

Ueber Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks liegen wiederum eine Reihe verschiedener Mittheilungen vor (vergl. Jahrb. 21. 1885 S. 296 und 28. 1892 S. 241). Nach J. Mijers ist der Chlorkalk nicht identisch mit der Verbindung, die Lunge durch Wechselwirkung von Chlormonoxyd Cl_2O und Chlorcalcium $CaCl_2$ erhalten hat, und G. Lunge giebt dies insofern zu, als die in dieser Weise erhaltene Verbindung einen Ueberschuß an Chlorcalcium und nicht, wie der eigentliche Chlorkalk, an Calciumhydroxyd enthält [3]). Aber die Formel von Mijers $CaCl_2(OH_2)$ hält Lunge nicht für richtig oder neu, denn sie entspricht einfach der Formel $CaCl(ClO) + H_2O$ oder einem Hydroxyd des Chlorkalks, dessen Existenz Lunge ebenfalls constatirt hatte. Bei wechselnder Temperatur und verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft schwankt eben die Zusammensetzung des Chlorkalks zwischen $CaCl(ClO) + {}^1/_2H_2O$ und $CaCl(ClO) + H_2O$. Nach Mijers liefert der Chlorkalk schon bei 70° ein Gemisch von Chlor, Chlormonoxyd nnd Sauerstoff;

---

1) Chem. Ztg. 22. 1898 S. 1016.

2) Chem. Centralbl. 1892² S. 702. — Ztschr. f. anorg. Chemie 2. 1892 S. 311. — 3. 1893 S. 186, 351.

die Menge an Cl_2O und O wächst mit der Temperatur und bei 150⁰ nimmt der Sauerstoff des $1^1/_2$ fache Volumen des Chlors ein. Die Verbindung von Lunge liefert dagegen stets nur Chlor. Der Chlorkalk dissociirt normal noch bei 64⁰, die Lunge'sche Verbindung dagegen überhaupt nicht; sie riecht stark nach Chlor, ist aber chlorärmer als Chlorkalk. Im Exsiccator verliert der Chlorkalk über Schwefelsäure erst Wasser und Chlor, später nur Chlor; aber es hinterbleibt stets so viel Wasser, als zur Sättigung des Kalks nöthig ist. Gelöschter Kalk giebt sein Wasser erst über 290, Chlorkalk schon unter 180⁰ ab, was darauf zurückgeführt wird, daß im Chlorkalk neben $(OH)_2$ auch Cl_2 an das Calciumatom gebunden ist, — dieses muß dann allerdings vierwerthig angenommen werden. Das hält Lunge für ungerechtfertigt; im übrigen weist er darauf hin, daß technischer Chlorkalk ja keine einheitliche Verbindung, sondern vielmehr ein Gemisch sei. — H. Ditz sucht auf Grund der bekannten Untersuchungen des Chlorkalks eine Theorie des Chlorkalkbildungsprocesses aufzustellen, die auf Annahme der Gleichungen

(1) $2Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO, Ca(OCl)Cl + 2H_2O$
(2) $2[Ca(OCl)Cl + 2H_2O] = 2Ca(OH)_2 + 2Ca(ClO)Cl + 2H_2O$

begründet ist [1]). Hieraus erklärt sich nämlich, warum der Chlorgehalt des Chlorkalks nur innerhalb gewisser Grenzen variirt, falls man stets durch Rechnung die Verunreinigungen, den Wasserüberschuß, die secundär entstandenen Verbindungen $CaCl_2$ und $Ca(ClO_3)_2$ u. s. w. in Abzug bringt. Der nach (2) gebildete gelöschte Kalk wird nämlich stets wieder nach (1) in Reaction treten, und die allgemeinste Chlorkalkformel wäre offenbar $(2n - 2)Ca(OCl)Cl + CaO, Ca(ClO)Cl + 2nH_2O$, worin n die Werthe 1, 2, 2^2, 2^3 . . . u. s. w. bedeuten könnte. Auch wäre erklärt, warum der beim Lösen von Chlorkalk hinterbleibende Rückstand von Calciumhydroxyd eine Beschaffenheit zeigt, als sei er durch Zersetzung gebildet: er stammt thatsächlich aus der Reaction $CaO, Ca(OCl)Cl + H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(OCl)Cl$. Der Chlorcalciumgehalt des Chlorkalks dürfte auf Zersetzung des basischem Calciumchlorohypochlorits nach der Gleichung (3) $CaO, Ca(OCl)Cl + CO_2 = CaCO_3 + CaCl_2 + O$ zurückzu-

1) Chem. Ztg. 22. 1898 S. 7.

führen sein, während der eigentliche Chlorkalk nach der Gleichung (4) $Ca(OCl)Cl + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$ zerfällt. Der bei (3) frei gewordene Sauerstoff ist dann die Ursache zur Chloratbildung: (5) $Ca(OCl)Cl + 5O = Ca(ClO_3)_2$. Die Begründung für diese und andre, rein theoretisch gewonnenen Anschauungen hat H. Ditz dann weiter durch umfängliche experimentelle Arbeiten zu erbringen gesucht[1]). In einer geschichtlichen Einleitung werden zunächst die bisherigen Ansichten über Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks dargelegt, beginnend mit der Ansicht Balards, nach der die Gleichung (6) $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$ den Chlorkalkbildungsproceß wiedergeben soll. Diese Gleichung hat eine erhebliche Lebensdauer besessen und findet sich noch in den neuesten Lehrbüchern wieder; sie trägt aber dem nie fehlenden Gehalte an Calciumhydroxyd keine Rechnung und läßt einen Chlorcalciumgehalt annehmen, der nie angetroffen wird. Mit den Untersuchungen von Lunge und seinen Schülern schließt der historische Abschnitt ab, bei denen insbesondere der „Umhüllungstheorie" gedacht wird: der Gehalt an gelöschtem Kalk im Chlorkalk sei damit zu erklären, daß Calciumhydroxyd vom Chlorkalk eingeschlossen und so der Chlorwirkung entzogen werde; ein wesentlicher Bestandtheil des Chlorkalks sei er jedoch nicht. Aber dem steht entgegen, daß man auch nach feinstem Zerreiben durch erneutes Chlorüberleiten den Chlorgehalt des Chlorkalks nicht erhöhen kann. Man muß daher nach Ditz an eine Bindung des freien Kalks denken. Dies wäre das oben in Gleichung (1) angeführte Zwischenproduct CaO, $Ca(OCl)Cl$. Dasselbe würde nach Gleichung (2) völlig zerfallen, wenn das Wasser, das zu dieser Zersetzung nöthig ist, stets genügend an die Verbindung herantreten könnte. Diese wird aber von der Verbindung $Ca(OCl)Cl + nH_2O$ umhüllt, welche ihr Wasser, namentlich in den entfernteren Schichten, durch Hygroskopität festhält und also nicht in ausreichender Weise abgiebt. Bei den praktischen Versuchen zur Stützung der Theorie wurde zunächst die interessante Beobachtung gemacht, daß bei Chlorirung von völlig trocknem gelöschtem Kalk mit völlig trocknem Chlor Wasserentbindung eintrat. Auch schienen sich in den auftretenden Wassertröpfchen Krystalle von Calciumhypochlorit aus-

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1901 S. 3, 25, 49, 105.

zuscheiden. Es wurde weiter constatirt, daß entgegen der Annahme von Lunge und Schäppi ein einmal fertiger Chlorkalk sich allerdings noch weiter chlorüren läßt, wenn man ihn schwach anfeuchtet. Im übrigen gelang der Nachweis der Richtigkeit oben angeführter theoretischer Betrachtungen auf experimentellem Wege vollständig. Des weitern wurde festgestellt, daß ein Chlorkalk von der Formel $CaO, Ca(OCl)Cl + H_2O$ das Wasser als Constitutionswasser festgebunden enthält. Ebenso ist das Wasser in $Ca(ClO)Cl + H_2O$ als Constitutionswasser anzusehen, von dem die Stabilität der Verbindung abhängt. Beim Erhitzen auf 100° findet die Zersetzung (7) $2[Ca(ClO)Cl + H_2O] = [CaO, Ca(OCl)Cl + H_2O] + Cl_2 + H_2O$ statt. Als Schlußergebnisse wären die folgenden Thatsachen zu wiederholen oder neu anzuführen. Die Bildung des Chlorkalks ist kein in einer Reactionsgleichung ausdrückbarer einheitlicher Vorgang. Bei niedriger Temperatur geht vorwiegend Proceß (1) vor sich, wobei 1 Mol. Wasser gebunden bleibt. Wird die Temperatur nicht erniedrigt, so findet weiter die Reaction (2) statt. Das dabei frei werdende Calciumhydroxyd setzt sich dann weiter nach (1) mit Chlor um, so daß wir erhalten (8) $4Ca(OH)_2 + 3Cl_2 = 2[Ca(OCl)Cl + H_2O] + [CaO, Ca(OCl)Cl + H_2O] + H_2O$. Ist noch genügend freies Wasser vorhanden, so bildet sich nach (9) $8Ca(OH)_2 + 7Cl_2 = 6[Ca)OCl)Cl + H_2O] + [CaO, Ca(OCl)Cl + H_2O] + H_2O$ eine weitere Chlorkalksorte, die an der Verbindung $Ca(OCl)Cl$ viel reicher ist. Durch Steigerung des Wassergehalts läßt sich die Menge der Zwischenverbindung $CaO, Ca(OCl)Cl$ fortgesetzt verringern, so daß der Gehalt an bleichendem Chlor bis 48·74% (berechnet für reinen Chlorkalk) gesteigert und der an nicht chloritem Kalk (CaO) bis auf 0·61% herabgedrückt werden kann. Bis 100° ist die Verbindung $CaO, Ca(OCl)Cl + H_2O$ beständig; dann giebt sie Sauerstoff, aber kein Chlor, ab und verwandelt sich in $CaO, CaCl_2 + H_2O$, und dieser Rückstand verliert erst bei Rothgluth sein Wasser. Die andre Verbindung des Chlorkalks, wahrscheinlich $[Ca(OCl)Cl + H_2O]_2$, liefert, wie schon oben erwähnt wurde, bei 100° in trockner kohlensäurefreier Luft Chlor und Wasser, jedoch nur die Hälfte des Gesammtwassers, so daß die beiden Moleküle in verschiedener Art gebunden sein müssen. Die oben angeführte Reaction nach Gleichung (4) entspricht, falls etwas Feuchtigkeit

vorhanden ist, den Thatsachen, während die Reaction nach (3) nur theilweise und bei relativ höheren Temperaturen stattfindet. Diesen verschiedenen chemischen Eigenschaften des Chlorkalks trägt die Formel $Ca(OCl)Cl + H_2O$ nicht genügend Rechnung; eine richtigere Formulirung stellt Ditz jedoch erst für später in Aussicht. — Arbeiten von W. R. Tiesenholt scheinen den Beweis dafür liefern zu sollen, daß der Chlorkalk nur ein Gemisch von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium sei [1]). Läßt man Chlormonoxyd auf trocknen gelöschten Kalk einwirken (auch Lösung von Cl_2O in CCl_4 ist verwendbar), so erhält man trocknes Calciumhypochlorit. Mischt man diesem die äquivalente Menge Chlorcalcium zu, so bildet sich Chlorkalk, der z. B. mit Kohlensäure fast alles Chlor frei werden läßt (32·97% statt 36·96% vorhandenem Bleichchlor). Chlorkalk enthält stets etwas mehr Wasser als der Formel $Ca(OCl)_2 + CaCl_2, 2H_2O$ entspricht, und dieser Wasserüberschuß bewirkt beim Erwärmen Entbindung von HOCl. Die unterchlorige Säure tritt jedoch sogleich mit dem Chlorcalcium in Wechselwirkung: $2HOCl + CaCl_2 = 2Cl_2 + Ca(OH)_2$. Fügt man fortgesetzt Chlorcalcium und Feuchtigkeit hinzu, so erhält man nach und nach fast alles Chlor (29·72% statt 34·13% Cl; die Erwärmung geschah in Kohlenstofftetrachlorid). Es wurde ferner nachgewiesen, daß der Chlorkalk Calciumhypochlorit enthält, da er Alkohol oder in Chloroform gelösten Alkohol in Aethylhypochlorit $C_2H_5(OCl)$ verwandelte, sofern nur Spuren von Wasser zugegen waren.

Ueber die Dichte von Chlorkalklösungen haben G. Lunge und F. Bachofen eine Tabelle veröffentlicht, auf die hier nur verwiesen werden kann [2]).

Wir wenden uns nun zu den übrigen Hypochloriten, die man ja allerdings meist nur in Lösung kennt. So wollen C. F. Croß und E. J. Bevan eine Lösung von unterchlorigsaurem Ammonium NH_4OCl herstellen, indem sie eine Chlorkalklösung bei Temperaturen unter + 10° mit der äquivalenten Menge eines Ammonsalzes versetzen [3]). Dieselbe Lösung soll auch bei Elektrolyse von Salmiak entstehen, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich schnell zersetzlich

1) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 542.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1893 S. 326.
3) Chem. Centralbl. 1890¹ S. 667.

sein. Merkwürdiger Weise zeigt die Ammoniumhypochloritlösung keine bleichenden Eigenschaften, obwohl sie Sulfite zu Sulfaten, Arsenite zu Arsenaten oxydirt. — Eine sehr concentrirte Labarraque'sche Lauge (Lösung von NaOCl) erhält man nach M. Muspratt und E. S. Smith, wenn man bei Temperaturen unter 27° Chlor in hochconcentrirte Natronlauge leitet und durch fortgesetztes Zugeben von Aetznatron die Concentration auf solcher Höhe hält, daß das bei der Chlorürung sich bildende Kochsalz zur Abscheidung gelangt [1]). Die Bildung von Schaum muß vermieden, der Schaum stets abgenommen werden. Lösungen von mehr als 35 g wirksamen Chlors in 100 ccm sind nicht haltbar. Lösungen mit einer höheren Dichte als 1·34 scheiden alles Kochsalz aus, zeigen aber stetige Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat. Uebrigens gelang es, aus hochconcentrirten Natriumhypochloritlösungen das feste Salz $NaOCl + 6H_2O$ in dünnen Nadeln zu isoliren. — Setzt man zu Lösungen von Alkalihypochloriten in der Kälte und bei richtiger Verdünnung Ammoniak zu, so tritt nach J. Thiele keine Gasentwicklung ein; wohl aber wandelt sich die Lösung trotz ihres Hypochloritgehalts in ein stark reducirend wirkendes Agens um [2]). Ob der reducirende Körper, der hier entstanden ist, Hydroxylamin oder Hydrazin sei oder was etwa sonst, ließ sich nicht feststellen.

Ueber Bleichflüssigkeiten, die sehr gewöhnlich durch Elektrolyse erzeugt werden, liegen wiederum zahlreiche Untersuchungen und Mittheilungen vor. Besonders ist die Bleichflüssigkeit von Hermite (vergl. Jahrb. 28. 1892 S. 239) mehrfach besprochen worden. Das Hermite'sche Verfahren ist 1886 für England patentirt worden und beruht nach F. Hurter auf der Elektrolyse der Chloride von Alkalien und alkalischen Erden zwischen einer Anode aus Platin (oder Kohle) und einer Kathode aus Quecksilber (oder amalgamirtem Zink) [3]). Der Apparat besteht in einem flachen Gefäße, welches am Boden eine dünne Quecksilberschicht, darüber in einem gewissen Abstande eine horizontale gelochte Platinplatte trägt. Bei dem in Amerika üblichen Verfahren der Elektrolyse von Seewasser circulirt letzteres während der Zersetzung im Apparat, dessen Kathode

1) Chem. Centralbl. 1899¹ S. 405.
2) Lieb. Ann. 273. 1893 S. 160.
3) Chem. Ind. 11. 1888 S. 28, 57.

aus Zinkscheiben besteht, die an einer Axe in gewissen Abständen angeordnet sind [1]). Die Axe sammt den Scheiben rotirt langsam. Die Anoden ragen zwischen zwei solche Ringe hinein und sind mittels Bleistreifen an die kupferne Zuleitung vom positiven Pole der Dynamomaschine gelöthet. Dagegen bildet der Kasten selber den negativen Pol und mit ihm steht die Welle sammt Zinkscheiben in leitender Verbindung. Die ganze Einrichtung soll hauptsächlich zur Verflüssigung von Fäkalien, zur Desinfection der Closetwässer u. s. w. dienen. Die weiteren Erläuterungen über die Wirkung der Elektrolyse des Seewassers deuten an, daß hauptsächlich auf Chlor- und Hypochloritbildung gerechnet wird. — Bei Herstellung der Kellner'schen Bleichflüssigkeit (DRP. 57619, 59218, 76115, 77128) sind in einem Troge eine der Betriebsspannung entsprechende Anzahl von Elektroden hinter einander eingeschaltet, aber nur die beiden äußersten mit dem Dynamo verbunden [2]). Die Elektroden — sog. Spitzenelektroden — bestehen aus Hartgummiplatten, die mit dünnen Platinstiften bürstenartig besetzt sind. An den beiden Endplatten sind diese Stifte der Stromzuführung wegen zu gemeinschaftlichem Contacte vereinigt. Der Trog ist aus Hartgummi hergestellt und wird von einer Kochsalzlösung durchströmt, die nach dem Verlassen des Trogs gekühlt und dann wieder in den Trog zurückgeführt wird. Die Geschwindigkeit dieses Kreislaufs wird so geregelt, daß der Chlorgehalt der Flüssigkeit bei jedem Durchgange um ungefähr 0·05% zunimmt, bis der Maximalgehalt von 1% erreicht ist. Die so erzeugte Bleichflüssigkeit soll (im Sonnenlichte) beständiger sein als eine Chlorkalklösung und sich aus den gebleichten Stoffen leicht und ohne Säuerung auswaschen lassen. Nach V. Hölbling ist an der Kellner'schen Arbeitsweise besonders die Erfindung der Spitzenelektroden wichtig (DRP. 85818), da sie die Verwendung des Platins als Elektrode für elektrolytische Processe mit hoher Stromdichte ermöglicht [3]). Nach ihm bestehen die in der Cellulosefabrik in Hallein für Bleichung von Sulfitcellulose (12000 kg in 24 St.) verwendeten Elektroden aus zwei einander parallelen Platindrähten,

1) Industries and Iron 16. 1894 p. 290.
2) Dingl. polyt. Journ. 301. 1896 S. 234.
3) Chem. Ind. 20. 1897 S. 112. — Zeitschr. f. angew. Chemie 1896 S. 661.

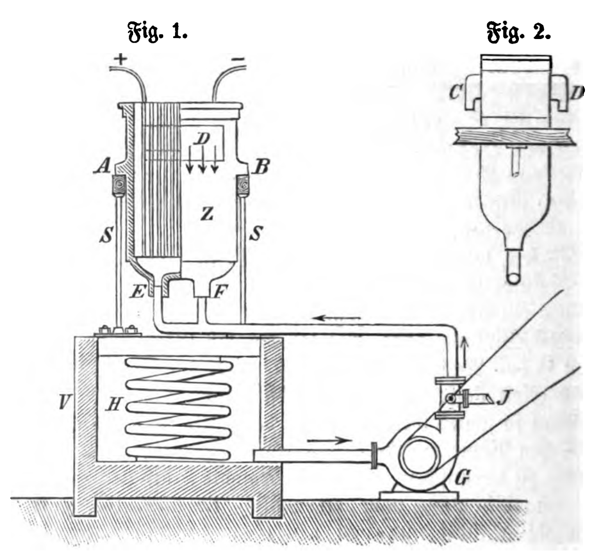
die über isolirende Streifen aus Hartgummi gewickelt und so angeordnet sind, daß die Drähte der verschiedenen Streifenpaare wechselständige Reihen bilden. Die leitende Verbindung der gleichpoligen Drähte erfolgt durch Aufgießen einer leicht schmelzbaren Legirung auf die zugehörigen Streifen. Die in solcher Weise gewonnene Bleichflüssigkeit gelangt nach C. Hoffmann in Holländer aus Cementmauerwerk, in welche man die Sulfitcellulose zufüllt. Aber die aus Halleiner Soole erzeugte Bleichflüssigkeit enthält 12% wirksames Chlor. Auf die Elektrodenapparate von E. Peyrusson (DRP. 87338) und E. Weiß (DRP. 87077) kann hier nicht eingegangen, ebenso die von G. Saget durchgeführte Untersuchung der Bleichflüssigkeiten von Hermite (Elektrolyse von Chlormagnesium und Seesalz), von Gebauer und Knöfler (Elektrolyse von Kochsalzlösung) und der aus Chlorcalcium erzeugten Lösungen nur erwähnt werden. Besonders empfohlen wird die Hermite'sche Flüssigkeit, wie denn auch C. Bradle zu dem Resultate gelangte (für Leinwand und Baumwolle), daß diese Bleichlösung besser sei, als ein Chlorkalkauszug, insofern 1 Gwthl. Chlor der ersteren dieselbe Wirkung habe, wie 1·5 bis 1·6 Gwthl. Chlor des letzteren [1]). — Nach H. Blackman wirkt die aus Kochsalzlösung durch Elektrolyse erzeugte Bleichflüssigkeit bei 54 bis 72° etwa zehnmal so schnell bleichend als in der Kälte, weshalb er empfiehlt, z. B. den Papierbrei bei genannten Temperaturen mit der Bleichlösung zu vermischen. Die ausgebrauchte Flüssigkeit enthält dann noch ungefähr 90% vom ursprünglich gewonnenen Kochsalz, daher man sie abkühlt und von neuem in den Elektrolyseur bringt (DRP. 90678) [2]). — Lagache will die Bleichlösung nicht ohne Weiteres, sondern erst dann zum Bleichen der Baumwolle verwenden, wenn durch Kohlensäure unterchlorige Säure freigemacht ist, wodurch das Bleichvermögen gesteigert wird [3]). Dies gilt natürlich auch für Chlorkalkauszug, bei dem man aber von dem entstehenden Absatze von Calciumcarbonat abziehen müßte.

In seinem Berichte über die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung macht F. Haber auch einige Angaben über die Elektrolyse der Alkalichloride [4]). Insbesondere beschreibt er den

1) Chem. News 75. 1897 p. 73.
2) Chem. Ztg. 21. 1897 S. 248. 3) Ebendas. 25. 1901 S. 185.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1901 S. 189.

nach Kellner's Angaben durch Siemens und Halske in Wien hergestellten Apparat, dessen Einrichtung aus Fig. 1 hervorgeht. Das Zersetzungsgefäß aus Steinzeug Z ruht mittels der Ansätze A und B auf den Stützen S. Durch E und F findet der Zulauf der Kochsalzlösung statt, während oben bei D (durch in Fig. 2 skizzirte Schnauzen C und D) der Ablauf erfolgt. Der Strom tritt bei + ein und bei — aus, und zwar sind an beiden

Fig. 1. Fig. 2.



Enden Netzelektroden aus Platiniridiumdraht angeordnet. Zwischen beiden befinden sich je nach Größe von Z 10 oder 20 Mittelleiter, die den Trog in ebensoviele gesonderte Zersetzungszellen zerlegen. Jeder solcher Mittelleiter besteht aus einer gegen die Längsseiten des Troges (mit Hilfe von Gummidichtungen in Riefen) dicht abschließenden Glasplatte, die mit Platiniridiumdraht umwickelt ist (diese Platten sind in der linken Hälfte von Z in Fig. 1 angedeutet). Die durch die Schnauzen (C und D) ablaufende Flüssigkeit gelangt in das Vorrathsgefäß V (aus emaillirten Gußeisen) und wird hier mittels Durchlauf von kaltem Wasser durch die Kühlschlange H abgekühlt, dann aber

von der Pumpe G von neuem durch E und F nach Z befördert oder wenn sie fertig ist, durch den Dreiweghahn J nach den Bleichgefäßen gepumpt. Wegen der Platiniridiumdrähte ist der Apparat allerdings ziemlich theuer; er ist aber haltbar und arbeitet sparsam.

O. Beebe hat versucht, die günstigsten Bedingungen für die elektrolytische Herstellung von Hypochloriten zu ermitteln [1]). Das Gewicht des durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen erhaltenen wirksamen Chlors ist dem Energieaufwande nicht proportional. Die Menge hängt von der Temperatur ab und verringert sich von 50° an schnell; sie richtet sich auch nach den schon im Elektrolyten vorhandenen Zersetzungsprodukten, während der Concentrationsgrad der Kochsalzlösung auf die Menge des erzeugten aktiven Chlors kaum von Einfluß ist, ebenso nicht die Stromdichte. Nach A. Sieverts nimmt der für die Hypochloritbildung verbrauchte Stromantheil während der Elektrolyse stetig ab, je mehr sich das Hypochlorit in der Lösung anreichert; ja er wird gleich Null, wenn eine Maximalconcentration erreicht ist (nach Grieberg und Müller 0·5 bis 0·6 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm Lösung bei niedriger Temperatur [2]). Eine hohe Stromdichte wirkt nach Oettel günstig auf die Hypochloritausbeute, eine hohe Temperatur begünstigt dagegen die Umbildung des unterchlorigsauren in chlorsaures Salz. Ein fließender Elektrolyt verhält sich genau wie ein ruhender. Die auftretenden Stromverluste beruhen hauptsächlich auf Reduction des Hypochlorits zu Chlorid. Bei Kochsalz- und Chlorcalciumlösungen entwickelt sich kein Chlor; bei reiner Chlorcalciumlösung tritt zwar Geruch nach Chlor und unterchloriger Säure auf, aber die Ausbeute ist trotzdem besser. Die besonders stark bleichende Wirkung elektrolytisch hergestellter Hypochloritlösungen beruht auf ihrem Gehalte an freier unterchloriger Säure; die aus Chlorcalcium bereitete Flüssigkeit enthielt z. B. die Hälfte des Hypochloritsauerstoffs in Form von **HOCl**. Bei Electrolyse einer Chlormagnesiumlösung entwickelt sich sehr reichlich Chlor; aus Gemischen von Kochsalz und Chlormagnesium in Wasser erzeugt der Strom eine sehr stark bleichende

---

1) Chem. Ztg. 22. 1898. Rep. S. 64.
2) Ztschr. f. Elektrochemie 6. 1899 S. 364, 374.

Flüssigkeit, die fast alle unterchlorige Säure frei enthält. Am beständigsten sind die aus Chlornatrium und Chlorkalium erzeugten Hypochloritlösungen. — Der Vortheil der elektrolitisch erzeugten Bleichflüssigkeiten beruht nach V. Engelhardt zunächst darin, daß sie der Consument sich jederzeit nach Bedarf erzeugen kann, ohne von den Schwankungen des Chlorkalkmarktes abhängig zu sein [1]). Lästige Rückstände liefert das Verfahren nicht; die Lösungen sind frei von Calciumsalzen, die manche Unbequemlichkeiten beim Bleichen verursachen, und bleichen (aus schon angeführten Gründen) im allgemeinen stärker als Chlorkalkauszug. Das bedeutet natürlich Chlorersparniß, wozu die größere Haltbarkeit der elektrolytischen Bleichflüssigkeiten (namentlich im Lichte) weiter beiträgt.

Hypochlorit und Chlorat. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Frage, wie Hypochlorit in Chlorat übergeht, und zwar hauptsächlich im Anschlusse an elektrolytische Verfahren. Bezüglich der Einwirkung von Chlor auf Laugen hat schon 1841 Gay-Lussac festgestellt, daß nur so lange Hypochlorit entsteht, bis der Neutralisationspunkt noch nicht überschritten ist, dann aber die Chloratbildung unter Sauerstoffentwicklung beginnt [2]). Freilich sind diese Erscheinungen bis zu einem gewissen Grade von der Concentration abhängig. Will man Chlorat, so übersättigt man schwach mit Chlor und überläßt dann die Flüssigkeit sich selbst oder erhitzt sie auf 80 bis 90°. Diese Angaben sind von Lunge und Landolt bestätigt worden [3]), und zwar bei Arbeiten mit Kalkmilch, für welche die Gleichungen (1) $Ca(OCl)_2 + 2Cl_2 + 2H_2O = CaCl_2 + 4HClO$ und (2) $2Ca(OCl)_2 + 4HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 2Cl_2 + 2H_2O$ gültig sind. — Nach J. Bhaduri sind wässrige Hypochloritlösungen schon im Dunkeln unbeständig und liefern Sauerstoff und Chlorat [4]). Beim Erhitzen wird die Reaction $3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$ zunächst, bei zunehmender Chloratmenge aber die Reaction $2NaOCl = 2NaCl + O_2$ eintreten. — Durch F. Förster und F. Jorre sind die Lunge-Landolt'schen Gleichungen bestätigt worden; die Chlorat-

1) Chem. Centralbl. 1898² S. 68.
2) Compt. Rend. 14. 1841. p. 927.
3) Chem. Ind. 8. 1885 S. 344.
4) Ztschr. f. anorg. Chemie 13. 1897 S. 384.

bildung aus unterchlorigsaurem Calcium ist ein Oxydationsvorgang. Daneben ist aber auch Umlagerung des Hypochlorits zum Chlorat unter Einwirkung von Licht und Wärme möglich [1]). Durch Oxydation findet ferner die Chloratbildung bei der Elektrolyse von alkalischen Chloridlösungen statt, wobei auch Einwirkung von freier unterchloriger Säure auf Hypochlorit oder Chlorid in Frage kommen kann. Starke Natriumhypochloritlösungen, neutral oder alkalisch, verändern sich in Licht und Wärme nur wenig, entwickeln aber Sauerstoff. Leitet man Chlor in neutrale Hypochloritlösung, so bildet sich reichlich Chlorat. Aus sehr verdünnten Hypochloritlösungen kann man durch äquivalente Mengen einer starken Säure die unterchlorige Säure frei machen und abdestilliren; Lösungen mit 8·5% $HClO$ sind bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluß beständig. Im Lichte oder unter sonst geeigneten Bedingungen findet der Umsatz $3HClO = 2HCl + HClO_3$ und $HClO + HCl = H_2O + Cl_2$ statt, jedoch sehr langsam. Sind neben der freien unterchlorigen Säure aber lösliche Hypochlorite vorhanden, so geht die Chloratbildung schnell von statten: $2HClO + NaClO = 2HCl + NaClO_3$. Aehnlich wirkt auch die Gegenwart löslicher Chloride. Besonders hervorgehoben werden muß, daß die in den Lehrbüchern angeführte Reaction $6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$ beim Einleiten von Chlor in heiße, concentrirte Kalilauge niemals stattfindet. Die Einwirkung von Chlor auf Wasser dürfte nach der umkehrbaren Gleichung $H_2O + Cl_2 = HCl + HClO$ stattfinden und bei Mitwirkung von Sonnenlicht hierbei aus der unterchlorigen etwas Chlorsäure entstehen. Bei Einwirkung von Chlor auf Alkalicarbonate laufen die beiden Reactionen $3K_2CO_3 + 3Cl_2 + 3H_2O = 3KCl + 3KHCO_3 + 3HClO$ und $3KCl + 3KHCO_3 + 3HClO = KClO_3 + 5H_2O + 3H_2O + 3CO_2$ neben einander her. Schon in schwacher Hypochloritlösung wird freie unterchlorige Säure durch hydrolytische Spaltung entstehen, um so leichter, je schwächer die Base des Hypochlorits ist; daher erhält man eine Lösung von unterchloriger Säure, wenn man Chlor in Wasser leitet, in dem ein schwer lösliches Oxyd suspendirt ist. Nach J. Thomsen sind wässrige und alkalische Lösungen von Cl_2O unveränderlich,

1) Journ. f. prakt. Chemie 167. 1899 S. 53.

während sich angesäuerte rasch zersetzen[1]). — F. Förster hat die Studien über die Einwirkung von Chlor auf Wasser fortgesetzt, wobei nach seiner schon oben angeführten Ansicht Salzsäure und unterchlorige Säure entstehen[2]). Der Bildung von unterchloriger Säure wirkt eine stärkere (durch elektrolytische Dissociation des Chlorwasserstoffs bewirkte) Concentration der Wasserstoffionten im Elektrolyten entgegegen, weshalb die Gegenwart von Alkalihypochloriten nützlich ist. Aus $HCl + NaClO$ würde dann nämlich $NaCl + HClO$ entstehen, also die Menge der unterchlorigen Säure gesteigert werden. Freies Chlor würde aus Hypochloriten in dem Maße, in dem es in die Flüssigkeit gelangt, unterchlorige Säure und Chlorid erzeugen; jedoch findet die unterchlorige Säure noch Zeit, vorhandenes Hypochlorit in Chlorat umzuwandeln, welches von Chlor nicht verändert wird. Die Wechselwirkung zwischen unterchloriger Säure und Hypochlorit würde sich also nach der Gleichung $NaOCl + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$ vollziehen. Diese Reaction geht nur langsam vor sich, während die Reaction $H^{\cdot} + (ClO)' = HClO$ sich augenblicklich vollzieht. Der aus Dissociation von HCl sich ergebende Wasserstoff und die (ClO)'-ionten des Hypochlorits ergänzen sich immer wieder zu unterchloriger Säure, so daß die Concentration derselben in der Lösung constant bleibt, die des Hypochlorits abnimmt. Gegenwart von Kochsalz beschleunigt die Chloratbildung, falls davon nicht zu wenig zugegen ist, ohne daß etwa an directe Oxydation des Kochsalzes gedacht werden darf, denn $NaClO_3$, $NaNO_3$ u. s. w. wirken ebenso, wenn auch schwächer. Das Licht hat auf die Chloratbildung wenig Einfluß, die Wärme um so mehr.

Was die Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate bei der Elektrolyse anlangt, so ging F. Oettel von der Zersetzung einer wässrigen Chlorkaliumlösung durch den Strom aus und constatirte zunächst, daß es sich empfiehlt, mit möglichst hoher Stromdichte an beiden Elektroden zu arbeiten[3]). Aber auch hierbei entsteht keineswegs nur Hypochlorit, vielmehr bilden sich offenbar auch höhere Oxyde, und da von letzteren bedeutende Mengen wieder reducirt werden, so ergab sich 12·7 g

1) Journ. f. prakt. Chemie 167. 1899 S. 244.
2) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 63. 1901 S. 141.
3) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 11, 63.

Bleichchlor in 1 l Lösung als die höchste erreichbare Concentration. In neutraler Lösung der Alkalichloride liefert gleichwohl die Elektrolyse vorwiegend Hypochlorit, in alkalischer Lösung dagegen hauptsächlich Chlorat. Ebenso führt Temperaturerhöhung zu vermehrter Chloratbildung. Geringe Kathodendichte vermehrt die Menge des Chlorats. Elektrolyse von Salzsäure liefert nach F. Haber und S. Grinberg bei concentrirter Säure an der Anode fast nur Chlor; aber die Chlorausbeute wird mit zunehmender Verdünnung der Säure immer geringer [1]). Es treten bei Elektrolyse von verdünnter Salzsäure in den Anodengasen Spuren von Chlormonoxyd auf, hauptsächlich aber wird Chlorsäure gebildet, daneben etwas Wasserstoffsuperoxyd. In sehr verdünnter Salzsäure bildet sich auch Ueberchlorsäure. Außerdem ist die elektrolytische Salzsäurezersetzung von reichlicher Sauerstoffentwicklung begleitet, so daß die Anodengase bis zu 50% davon enthalten können. — H. Bischoff und F. Förster elektrolysirten Chlorcalciumlösungen und fanden hierbei im Verhältnisse zum Stromaufwand weit bessere Ausbeute an Calciumchlorat, als bei elektrolytischer Kaliumchloratbildung [2]). Die Anode überzieht sich nämlich mit einer dünnen Schicht von Calciumhydroxyd, welche die Reductionswirkungen vermindert. Freilich muß des hierdurch gesteigerten Uebergangswiderstands wegen auch eine hohe Stromstärke angewendet werden. Diese Angaben bestätigt F. Oettel, glaubt aber, die elektrolytische Chloratbildung vollziehe sich in zwei, zum Theil parallel verlaufenden Processen: einmal entstehe Chlorat aus Hypochlorit und das andremal aus Chlor und Sauerstoff bei deren gleichzeitiger Abscheidung an der Anode. Die erste Reaction finde vorwiegend in neutraler Lösung, die zweite in stark alkalischer statt, während bei schwach alkalischen Elektrolyten beide Processe neben einander verlaufen. — Eine weitere Arbeit von F. Förster beschäftigt sich mit der Chloratbildung bei der Elektrolyse von Chloriden [3]). Hier wird festgestellt, daß das Hypochlorit im wesentlichen secundär entsteht, nämlich durch Umsatz zwischen dem Chlor der Anode und dem in der Lösung vorhandenen freien Alkali. Es kann dann weiter in alkalischer Lösung durch einen

1) Ztschr. f. anorg. Chemie 16. 1898 S. 198.
2) Ztschr. f. Elektrochemie 4. 1898 S. 464. — 5. 1898 S. 1.
3) Ztschr. f. anorg. Chemie 22. 1899 S. 1, 33.

primären Anodenvorgang in Chlorat umgewandelt werden. Bei Elektrolyse von Salzsäure bildet sich die Chlorsäure an der Anode direct aus den Chlorionten. Die Bildung der Chlorsäure soll durch folgende Jontengleichungen erläutert werden: (1) $3HClO + Cl' = (ClO_3)' + 3H^{\cdot} + 3Cl'$; (2) $(ClO)' + 2HClO = (ClO_3)' + 2H^{\cdot} + 2Cl'$; (3) $Cl' + 3O = (ClO_3)'$; (4) $2O + (ClO)' = (ClO_3)'$. Für neutrale und schwachsaure Lösung läßt sich nach H. Wohlwill noch keine bestimmte Entscheidung über die sich abspielenden Processe treffen, während F. Förster meint, daß die Reactionen (5) $Cl + (OH) = HClO$ und (6) $Cl + 5(OH) = HClO_3 + 2H_2O$ stattfinden dürften [1]). Warum eine ganz kleine Menge unterchloriger Säure sehr große Mengen von Hypochlorit in Chlorat überzuführen vermag, wird aber nach Wohlwill besser durch die Gleichung (7) $2(ClO)' + (OH)^{\cdot} = HClO_3 + Cl'$ erläutert. Förster meint, bei Beginn der Elektrolyse einer Kochsalzlösung bilde sich fortgesetzt Natriumhypochlorit und auch etwa entstehende unterchlorige Säure werde zunächst zu dieser Verbindung neutralisirt [2]). Erst wenn ein gewisser Betrag an Hypochlorit in der Lösung enthalten sei, könne die Umwandlung in Chlorat mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen, so daß der Gehalt der Lösung an Hypochlorit nicht mehr zunehmen kann. Erst wenn durch die Elektrolyse die Zusammensetzung der Lösung wesentlich verändert worden ist, bildet das Chlorat das alleinige Endprodukt der Reaction. In neutraler Alkalichloratlösung wird sich übrigens Hypochlorit nur in der Umgebung der Anode bilden können. Für die Technik sind nach E. Müller bezüglich der elektrolytischen Chloratbildung hauptsächlich vier Punkte wichtig: die Vermeidung der Reduction, schwache Säuerung, großes Lösungsvolumen und Temperaturen über 30°. Die Bildung von Chlorsäure bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure und irgendwie beschaffener Alkalichloridlösung soll sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben lassen: (1) $HCl + 3HClO = HClO_3 + 3HCl$, (2) $3HClO = HClO_3 + 2HCl$, (3) $HCl + 3O = HClO_3$, (4) $HClO + O_2 = HClO_3$. Wo $(ClO)'$-ionten nicht existenzfähig sind, also in verdünnter Salzsäure, würde die dritte Gleichung, in allen andern Fällen würden alle 4 Glei-

1) Ztschr. f. Elektrochemie 6. 1899 S. 11, 227. 253, 410.
2) Ztschr. f. anorg. Chemie 22. 1900 S. 1, 33.

chungen möglich sein (nur müßte statt HCl eingesetzt werden NaCl). — Die bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen eintretende Reduction des Hypochlorits will A. Brochet in der Weise vermeiden, daß er etwas Kaliumbichromat dem Elektrolyten zusetzt und außerdem das Kochsalz durch Chlorkalium ersetzt (100 ccm Lösung = 20 g KCl + 0·2 g KOH + 0·1 g $K_2Cr_2O_7$)[1]. Die Elektrolyse wird bei 16 bis 20° durchgeführt und ergiebt 70% von der theoretischen Kaliumchloratausbeute. Der Chromatzusatz soll die Erlangung einer gewissen Hypochloritconcentration in der Lösung ermöglichen, von der ab vorwiegend Chlorat gebildet wird. Dabei wird fortgesetzt Sauerstoff frei, der aber nicht aus Wasserzersetzung stammt.

Chlorsäure und Chlorate. Im Anschluß an den vorangehenden Abschnitt sei zunächst nochmals der elektrolytischen Chloratfabrikation gedacht. Nach dem DRP. 83536 von Schuckert und Co.[2]) wird die Ausbeute an Chloraten bei der Elektrolyse von Chloridlösungen erhöht, wenn man an der Anode die Lösung durch Alkalibicarbonat alkalisch erhält. Die freien ätzenden Alkalien werden hierdurch in neutrale Carbonate umgewandelt, welche sich an der Strombildung wesentlich schwächer betheiligen, als freie Alkalien, und das soll die Chlorausbeute erhöhen. Nach W. Baubel kann man unter Anwendung eines Diaphragmas bei Alkalicarbonatlösung als Anoden- und Chloridlösung als Kathodenflüssigkeit das durch den Strom nach der Anode geführte Chlor fast vollständig in Chlorat überführen, ohne merkliche Chlorbildung zu haben[3]). Die Reaction soll sich nach der Gleichung $NaCl + 6NaHCO_3 = NaClO_3 + 6CO_2 + 6Na + 3H_2O$ vollziehen. Das Natrium würde man als Aetznatron gewinnen und durch die Kohlensäure wieder in Bicarbonat zurückverwandeln können. Die Arbeitstemperatur soll 60 bis 70°, die Stromdichte 5 bis 10 A für 1 qdm und die Spannung 4 bis 5 V oder etwas höher sein. P. Ferchland bemängelt diese Angaben, da nach ihnen ein Gemisch von 1 Mol Chlorat mit 2 Mol Chlorid zu erwarten sei, zu Anfang die Stromausbeute fast gleich Null und die aus Aetznatron und Kochsalz gemischte Kathodenlauge ohne Werth sein würde. Auch H. Freu-

1) Compt. Rend. 130. 1900 p. 134, 178, 1624.
2) Chem. Ztg. 19. 1895 S. 2042.
3) Ebendas. 22. 1898 S. 331, 385, 410, 426, 470.

denberg findet, daß sich zu Anfang bei diesem Verfahren in der Anodenlauge Chlorid und wenig Chlorat, von einem bestimmten Chloridgehalt an allerdings vorwiegend Chlorat bildet; übrigens sei das Verfahren theoretisch nicht neu und praktisch ohne Bedeutung. Dem gegenüber behauptet Baubel gerade die theoretische Neuheit der Bildung von fast ausschließlich Chlorat an der Anode, und Freudenberg hält daran fest, daß die Elektrolyse unmöglich nach der von Baubel angegebenen Gleichung sich abspielen könne.

Ueber ein Verfahren von A. R. Pechiney und Co., bei welchem der in üblicher Weise aus Chlorkalk erhaltenen Calciumchloratlösung das Chlorcalcium durch Auskrystallisiren entzogen wird, ehe der Chlorkaliumzusatz geschieht, wurde bereits berichtet (Jahrb. 28. 1892 S. 246). Neuerdings hat dieses Verfahren noch eine beachtliche Modification erfahren[1]). Zunächst bereitet man sich in üblicher Weise die Calciumchloratlösung, die auf 1 Mol $Ca(ClO_3)_2$ theoretisch 5 Mol $CaCl_2$ enthalten sollte, aber stets 5·5 bis 6 Mol davon enthält. Dann fügt man zur Lösung soviel gelöschten Kalk hinzu, daß auf $1 CaCl_2$ ungefähr $3 Ca(OH)_2$ kommen, erhitzt und läßt dann erkalten. Es scheidet sich Calciumoxychlorid aus, welches abgeschleudert wird. Das Oxychlorid wird auf gelöschten Kalk und Chlorcalcium weiter verarbeitet; die abgeschleuderte Flüssigkeit enthält auf $1 Ca(ClO_3)_2$ höchstens noch $2 CaCl_2$ und giebt beim Concentriren noch Chlorkaliumzusatz viel reichlichere Ausbeute an Kaliumchlorat. Noch günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man die Lösung von chlorsaurem Calcium und Chlorcalcium erst nach dem älteren Verfahren durch Auskrystallisiren von Chlorcalcium möglichst befreit und dann erst zur schon chlorcalciumarmen Flüssigkeit den gelöschten Kalk bringt. Man erreicht auf diese Weise schließlich Lösungen mit $0·3 CaCl_2$ auf $1 Ca(ClO_3)_2$. — Verschiedene Verfahren zur Chloratdarstellung bespricht J. Großmann[2]). Im allgemeinen handelt es sich um bekannte Methoden. Erwähnt sei nur, daß man nach Hammill aus solchen Mutterlaugen, die noch Kaliumchlorat enthalten, einen guten Theil desselben durch sehr starke Abkühlung zur Ausscheidung bringen kann. Es ist auch vorgeschlagen wor-

1) Bull. Mulh. 1893 p. 289.
2) Chem. Centralbl. 1896¹ S. 1112.

den, solche Mutterlaugen zur Chlorentwicklung zu verwenden, indem man sie in Salzsäure einfließen läßt und gleichzeitig einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit leitet.

Das chlorsaure Kalium ist ein Hämoglobingift, welches das Hämoglobin in Methämoglobin verwandelt, also die rothen Blutkörperchen zerstört, und es setzt deshalb auch den Eiweißgehalt des Blutes herab; dies hat von neuem K. Brandenburg in einem Todesfalle bestätigt gefunden, der nach dem Genusse von 40 g $KClO_3$ in wässriger Lösung am 6. Tage eingetreten war [1]). Nach R. v. Limbeck kommt vielleicht auch noch die Salzwirkung als schädigend hinzu. — Ueber die Explosibilität des Kaliumchlorats hat Berthelot Untersuchungen angestellt [2]). Das Salz ist eine endothermische Verbindung, die beim Zerfall in $KCl + 3O$ 11·9 Calorien liefert. Läßt man kleine Tropfen des geschmolzenen Salzes in ein fast bis zum Schmelzen erhitztes Reagensglas aus schwer schmelzbarem Glase fallen, so daß sie sofort auf viel höhere Temperatur gebracht werden, als zur Zersetzung nöthig wäre, so tritt explosiver Zerfall ein, der bekanntlich beim allmählichen Erhitzen ausbleibt. Auch C. A. Lobry de Bruyn macht im Hinblick auf das Unglück von St. Helens in England, wo ein Lager von 156 t Kaliumchlorat explodirte, auf die Explosibilität dieses Salzes aufmerksam und glaubt, daß zur Herbeiführung einer solchen Explosion nur ein starker (d. h. sehr heißer) Zünder nöthig sein werde [3]). Nach Dupré explodiren kleine Mengen Kaliumchlorat schon dann fast regelmäßig, wenn man sie in eine Flamme hält [4]). — Nach W. H. Sodeau zersetzen sich Calcium- und Silberchlorat bei langsamer Erhitzung nach zwei parallel verlaufenden Gleichungen, z. B. $2Ca(ClO_3)_2 = 2CaCl_2 + 6O_2$ und $2Ca(ClO_3)_2 = 2CaO + 2Cl_2 + 5O_2$, von denen allerdings die erste schneller verläuft als die zweite, besonders beim Calciumchlorat sehr viel schneller [5]). Silberchlorat explodirt bei 350° mit gelber Flamme.

Ueberchlorsäure und Hypochlorate. Die Darstellung der Ueberchlorsäure kann nach R. Caspari in

1) Chem. Centralbl. 1890¹ S. 915. — 1895² S. 685.
2) Compt. Rend. 129. 1899 p. 926.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 633.
4) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 1129.
5) Ebendas. S. 1139.

folgender Weise bewirkt werden [1]). Man schmilzt chlorsaures Kalium in einen hessischen Tiegel im Holzkohlenofen vorsichtig so lange, bis die Masse als dicker unbeweglicher Brei erscheint. Nach dem Erstarren pulvert man fein (das Pulver darf mit conc. Salzsäure nur Spuren von Chlor entwickeln) und kocht mit Wasser unter fortgesetztem Umrühren aus. Nach dem Erkalten decantirt man die Chlorkaliumlösung und wäscht den Rückstand durch Decken mit reinem Wasser fertig aus. Das hinterbleibende überchlorsaure Kalium trocknet und wägt man, löst es in der siebenfachen Gewichtsmenge heißen Wassers, filtrirt wenn nöthig, und giebt hierauf zum klaren, kochenden Filtrate etwas mehr Kieselflußsäure zu, als die Gleichung $2KClO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HClO_4$ verlangt. Man kocht eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers weiter, bis in der Ausscheidung keine harten Theilchen mehr zu finden sind, worauf man in Ruhe erkalten läßt. Das Kieselfluorkalium setzt sich ab; man decantirt und saugt den Rückstand auf einer papierbedeckten Filterplatte ab. Die Lösung der Ueberchlorsäure dampft man im Wasserbade bis zur größtmöglichen Concentration ein und läßt dann etwa einen Tag lang im kalten Raume stehen, worauf man durch eine mit Asbest überdeckte Filterplatte filtrirt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und durch vorsichtige Zugabe von Chlorbaryum bis zum schwachen Ueberschusse die freie Kieselflußsänre und etwa aus ihr stammende Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Absitzen filtrirt man und dampft dann bis zum Verschwinden des Säuregeruchs und dem Auftreten von Ueberchlorsäurenebeln ein. Nach dem Erkalten muß mitunter nochmals decantirt werden. Man verdünnt nun mit mindestens dem gleichen Volumen Wasser nnd läßt einige Tage stehen, wobei sich die letzten Spuren von kieselfluß- und schwefelsaurem Baryum ausscheiden. Man filtrirt durch Papier und hat nun im Filtrate eine Ueberchlorsäure, die sich zur Kalibestimmung bei Gegenwart von schwer- oder nicht flüchtigen Säuren sehr wohl eignet. Man kann sie noch aus dem Vacuum destilliren, wobei man nur die Hitze sofort mildern muß, wenn weiße Nebel in der Retorte auftreten. Die Ausbeute an Hyperchlorat beträgt 91, an Ueberchlorsäure 80% vom theoretischen Werthe; die nicht

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1893 S. 68.

destillirte Säure hat D = 1·35 und enthält 582 g $HClO_4$ im Liter. — Etwas anders arbeitet zu gleichen Zwecke A. Kreider[1]). Er schmilzt 100 bis 300 g chlorsaures Natrium in einem Rundkolben oder einer Glasretorte so lange, bis sich langsam Sauerstoff entwickelt und hält nun diese Temperatur fest, bis die geschmolzene Masse fest wird. Der Rückstand wird hierauf gelöst und mit soviel Salzsäure versetzt, daß alles unzersetzt gebliebene Chlorat zerlegt wird. Man dampft im Wasserbade ein und zwar zuletzt unter starkem Rühren, da sonst die Massen sich fest an die Gefäßwandungen ansetzen. Der Rückstand wird nach dem Erkalten fein zerrieben, in ein Becherglas gebracht und mit möglichst starker Salzsäure übergossen, worauf man kräftig rührt. Läßt man dann in Ruhe stehen, so setzt sich das Kochsalz rasch ab und die überstehende Lösung enthält Ueberchlorsäure. Man dampft sie im Wasserbade ein, bis aller Chlorwasserstoff verjagt ist und Ueberchlorsäuredämpfe auftreten und kann die rückständige Flüssigkeit ohne weiteres zu Kalibestimmungen benutzen, kann sie aber auch im Vacuum destilliren, so daß man ein kochsalzfreies Destillat erhält. Die Voraussetzung bei dieser Methode ist: kalifreies Natriumchlorat. Doch lassen sich die Hyperchlorate von Natrium und Kalium durch 97 procentigen Alkohol scheiden, insofern das Kaliumsalz im Alkohol unlöslich ist (1 l 97 proc. Alkohol löst 200 g überchlorsaures Natrium). — Eine dritte Darstellungsweise geben D. Vorländer und R. v. Schilling an[2]). Man destillirt 50 g gepulvertes überchlorsaures Kalium aus einem Fractionirkolben (300 ccm Inhalt) mit 150 bis 175 g einer 96 bis 97·5 procentigen Schwefelsäure. Der Kolben wird im Oelbade erhitzt; die entweichenden Dämpfe gehen in einen Kühler, an den eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Vorlage angeschlossen ist. Die Vorlage ist durch ein mit Natronkalk oder Aetzkali beschicktes Zwischenrohr an die Luftpumpe angehängt. Die Verschlüsse zwischen den einzelnen Apparaten, die mit der Ueberchlorsäure in Berührung kommen, müssen aus dünnem Asbestpapier und Wasserglas als Klebstoff hergestellt werden. Bei 135 bis 145° im Oelbade und 50 bis 70 mm Druck geht wasserfreie Ueberchlorsäure über. Man steigert die

---

1) Ztschr. f. anorgan. Chemie 9. 1895 S. 342.
2) Lieb. Ann. 310. 1900 S. 369.

Temperatur zunächst allmählich bis 160°, bei nachlassender Destillation weiter bis 190°; die Ausbeute beträgt 22 bis 24 g rohe Ueberchlorsäure, die noch durch Chlordioxyd gefärbt ist und auch etwa 1 % Schwefelsäure enthält. Sie wird nochmals im Vacuum, jedoch mit Kapillare im Destillirkolben behufs Nachsaugung von trockner Luft, destillirt; man erhält 18 bis 21 g reine farblose Ueberchlorsäure. Dieselbe siedet unter 56 mm Druck unzersetzt bei 39°. Ihre Dichte ist 1·764 bei 22° bez. auf Wasser von + 4°. Zum Erstarren ist sie nicht gebracht worden. Mit Chloroform mischt sie sich in jedem Verhältniß ohne Zersetzung. Beim Aufbewahren, auch im Dunkeln, zersetzt sie sich ziemlich schnell; schon nach wenigen Tagen ist sie gewöhnlich bräunlich.

Von überchlorsauren Salzen soll das Ammoniumperchlorat auf technischem Wege nach A. Miolati (DRP. 112682) so zu erhalten sein, daß man Calciumhypochlorat mit concentrirten Salmiaklösungen umsetzt[1]). Das Ammoniumhyperchlorat ist schwer löslich und scheidet sich ab; in Lösung bleibt Chlorcalcium aus dem man durch Elektrolyse wieder Calciumperchlorat herstellen soll. — F. Winteler stellte fest, daß neutrale 20 procentige Natriumchloratlösung bei jeder Stromdichte elektrolytisch in eine Lösung von überchlorsaurem Natrium umgewandelt wird[2]). Die elektrolytische Perchloratbildung wurde zuerst 1816 von Stadion ausgeführt; von näherer Betrachtung dieser Verhältnisse sei diesmal abgesehen.

Schwefel.

Entwicklung der Schwefelsäureindustrie im 19. Jahrhundert. Ueber dieses Thema liegen verschiedene Arbeiten vor, zum Theil von berufenster Seite. So hat sich C. Winkler in einem Vortrag darüber ausgesprochen, den er in einer Versammlung des Vereins deutscher Chemiker hielt[3]). L. Pierron hat auf dem internationalen Congreß für angewandte Chemie in Paris ähnliche Fragen behandelt[4]), und ein-

1) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 627.
2) Ztschr. f. Elektrochemie 5. 1898 S. 10, 49, 217. — Chem. Ztg. 25. 1901 S. 378, 427.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 731, 890.
4) Ebendas. S. 877, 960. — Chem. Ind. 23. 1900 S. 377.

zelne Punkte des angeführten Themas sind von anderer Seite näher beleuchtet worden, worauf weiterhin einzugehen sein wird. Es sei versucht, hier die wichtigsten Einzelheiten in der Entwicklung der Schwefelsäureindustrie an der Hand namentlich der Winkler'schen Darstellung klar zu legen.

Die älteste in den Handel gebrachte Schwefelsäure ist das Oleum vitrioli (Vitriolöl), das hauptsächlich durch die Beschreibung seiner Darstellung seitens des Basilius Valentinus am Ende des 15. Jahrhunderts bekannt wurde. Es wurde im Erzgebirge von 1640 ab in kleinem, auf den Werken von Johann David Starck bei Prag seit 1778 in größerem Maßstabe aus dem Vitriolstein gewonnen. Man läßt Schwefelkies FeS_2 oder schwefelkieshaltige Schiefer (Vitriolschiefer) verwittern, laugt sie aus, verdampft und erhält als Rückstand den Vitriolstein (ein Gemisch aus Ferro- und Ferrisulfat, Aluminiumsulfat u. s. w.), der beim Calciniren in Flammöfen in der Hauptsache in Ferrisulfat übergeht. Dies wird dann in Galeerenöfen durch starke Hitze nach der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ zersetzt und das Anhydrid in Regenwasser oder 66grädiger Schwefelsäure aufgefangen, bis die erhaltene Säure 79 bis 80° B zeigt. — Die erste praktische Verwerthung der Schwefelsäurefabrikation unter Benutzung des Schwefels als Rohmaterial geschah 1697 in England; aber die ersten Bleikammern wurden erst 1746 in Birmingham in Betrieb genommen und zwar nach einer höchst unvollkommenen Methode. Galt doch damals noch der Schwefel als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Phlogiston, auf Grund welcher Vorstellung natürlich eine wissenschaftliche Begründung des Schwefelsäureprocesses unmöglich war. Mit dem Sturze der Phlogistontheorie und der Entdeckung des Sauerstoffs bildeten sich auch richtigere Anschauungen über das Wesen der Schwefelsäure heraus, womit wir aber die Schwelle des neunzehnten Jahrhunderts erreicht hätten. Der erste continuirliche Kammerbetrieb ist für das Jahr 1807 zu verzeichnen. Wie sehr die Schwefelsäurefabrikation sich vervollkommnet hat, beweisen die für 1 kg gezahlten Preise: anfangs, als man nur mit Schwefel und Wasser arbeitete, 90 Mk.; seit Mitverwendung des Salpeters dagegen 1740 4·5 und 1799 0·43 Mk.; heute nur ungefähr 3 Pfg.

Wie eine Schwefelsäurefabrik um 1815 aussah, lehrt

uns eine Schilderung, die W. A. Lampadius in seinem Grundriß der technischen Chemie giebt. Die Bleikammer hat ungefähr 64 qm Bodenfläche und besitzt einen um 0·3 m vertieften Boden aus Quadersteinen, die ebenfalls mit Bleiplatten belegt sind. In die Kammer wird Wasserdampf geleitet. Auf zwei aus Sandstein aufgemauerten und mit Bleiplatten belegten Postamenten stehen eiserne oder irdene Schüsseln, in denen ein Gemisch aus 5 Gwthl. Schwefel und 1 Gwthl. Kalisalpeter angezündet wird (in jeder Schüssel etwa 25 kg Beschickung). Die Thüren werden geschlossen; die Verbrennung schreitet vorwärts und ist nach etwa 3 Stunden beendet. Vier Röhren mit Hähnen dienen zum Zulassen von Luft nach Bedarf und zum Reguliren des Druckes. Nach beendeter Arbeit wird die sehr verdünnte Schwefelsäure abgelassen und in gläsernen Retorten, die im Sandbade stehen, concentrirt. Es destillirt etwa 1/3 vom Gewichte der ursprünglichen Säure an Wasser ab und die rückständige Säure soll dann D = 1·8 haben, also ungefähr 87 procentig sein. — Hauptsächliche Mängel bei diesem Verfahren lagen in der Unkenntniß der sich abspielenden chemischen Processe; so war z. B. die Bedeutung der Luftzufuhr noch unbekannt. Auch wußte man noch nicht, die Bleiplatten an Holzgerüsten zu befestigen und so freistehende Kammern zu errichten, sondern befestigte die Platten an festen Wänden. Endlich kannte man die Löthung der Platten mit Blei noch nicht, die erst seit 1845 durch eine Wasserstoffgebläseflamme ermöglicht wurde, zu deren Betrieb man tragbare, mit Wasserstoff gefüllte Gasometer verwenden mußte. In Deutschland kam dieses von Debassyns de Richemont herrührende Löthverfahren erst 1859 auf und wurde ein mächtiger Anstoß für die Vervollkommnung des ganzen Kammerverfahrens. Denn während die älteren Kammern kaum mehr als 300 cbm Fassungsraum besaßen, ging man nun bis 1500 cbm, und heute werden solche mit 4000 bis 5000 cbm Innenraum hergestellt. Dies ist nun aber schon des Guten zu viel und man sucht mit kleineren Kammern auszukommen oder den Kammerraum durch Apparate theilweise zu ersetzen, die (wie die Plattenthürme) reichliche Oberfläche bieten. Fortschritte sind so erzielt, aber der gewünschte Erfolg ist doch nur unvollständig erreicht worden.

Schon 1793 wurde festgestellt, daß nicht der Salpetersauerstoff, sondern in Wahrheit der Sauerstoff der Luft die Schwefel-

säurebildung bewirkte. Es dauerte aber lange, ehe man dieser Erkenntniß praktische Folge gab, und als dies geschah, führte sie zu dem continuirlichen Kammerbetriebe, bei dem nur noch Gase durch die Apparate strichen, deren Durchzug eine (anfänglich aus Blei hergestellte) Esse bewirkte. Seit 1813 wurde das Wasser dampfförmig eingeführt, seit 1840 statt des Salpeters salpetrige Säure angewendet. Den Schwefel verbrannte man in Oefen, und zwar mit so großem Luftüberschusse, daß noch genug Sauerstoff für den Kammerbetrieb der schwefligen Säure beigemischt blieb. Schon 1827 empfahl Gay Lussac die Anwendung von Salpetersäure statt eines Gemisches von Salpeter und Schwefelsäure; aber erst wesentlich später kam diese praktische Neuerung zur Geltung. Um die Gase recht innig zu mischen, leitete man sie durch ein 10 bis 12 m langes und 0·3 m weites ansteigendes Rohr und ließ sie dann erst von oben in die Kammer eintreten. Daß die Bildung der Bleikammerkrystalle ein nothwendiges Zwischenglied in dem Salzsäurebildungsprocesse sei, erkannte H. Davy schon 1812. Aber erst die neuere Zeit, gestützt auf die Entwicklung der technischen Gasanalyse, wie sie 1858 von F. Reich (Bestimmung des Gehalts der Röstgase an Schwefeldioxyd) angebahnt, des Weiteren dann namentlich von C. Winkler ausgebildet wurde, ist im Stande gewesen, dieser Thatsache wie überhaupt den chemischen Processen in der Kammer genügende Erklärung zu geben und praktisch Rechnung zu tragen.

Seit man den Schwefel als Mittel gegen die Traubenkrankheit verwerthete, stieg sein Preis in ungeahnter Weise und so mußte man sich seit 1851 auf den Kammerbetrieb mit Kiesofengasen einrichten. Bereits 1856 hatte diese Betriebsweise eine sehr bedeutende Entwicklung erlangt. Seit der Erschließung der Staßfurter Kalisalzlager stieg der Schwefelsäurebedarf sehr bedeutend, so daß man etwa seit 1862 sich nach bedeutenden Kieslagern umsah. Namentlich kamen die von Rio Tinto bei Huelva in Spanien in Frage, die insbesondere nach England lieferten, und hier war schon 1868 die Verarbeitung von Schwefel fast zu Ende. In Deutschland wurden die spanischen Kiese etwa von 1877 an verwendet, was die Verarbeitung der Kiesabbrände in bedeutenden industriellen Anlagen nach sich zog. Auf die Entwicklung der Röstöfen, welche die Verwerthung der Kiese ermöglichten, soll hier nicht weiter eingegangen

werden; wohl aber sei erwähnt, daß die Hüttenrauchschäden, die hauptsächlich von den Röstgasen der zur Verhüttung bestimmten Erze herrühren, Veranlassung dazu wurden, auch die Röstgase solcher Erze zur Schwefelsäurefabrikation zu verwenden. Besonders wichtig ist da der Plattenofen von Hasenclever und Helbig für Zinkblenderöstung geworden. Wenn bei dieser Aufarbeitung aller Röstgase anfangs die Noth der Hüttenrauchschäden fast ausschließlich veranlassend wirkte und auf Nutzen weniger Rücksicht genommen werden konnte, so ist der Vortheil schließlich nicht ausgeblieben. Etwa 22% der gesammten deutschen Schwefelsäureproduktion stammt heute aus solchen Röstgasen, und so schädlich dieselben ursprünglich dem Landmann waren, so nützlich ist ihm die daraus erzeugte Schwefelsäure geworden, da sie seit 1864 der Superphosphatfabrikation dient.

Sehr wesentlich zur Verbesserung des Verfahrens der Schwefelsäuregewinnung aus Röstgasen trug die schon seit 1827 von Gay Lussac empfohlene Absorption der aus den Kammern entweichenden salpetrigen Gase in Schwefelsäure bei, die zuerst in Freiberg nach dem Vorschlage M. Gerstenhöfers in einem bleiernen, mit Koks gefüllten Absorptionsthurme, weiterhin aber in vollkommnerer Weise in dem bekannten Gay-Lussacthurme geschah. Die Processe in diesem Apparate stellte 1868 C. Winkler klar, der auch zuerst die Idee aussprach, die nitrose Säure dieses Apparats durch schweflige Säure zu denitriren. Aehnliches hatte schon 1859 J. Glover ausgeführt; aber erst seit 1871 fand, hauptsächlich auf G. Lunge's Anregung hin, der Gloverthurm allgemeine Anwendung. Die concentrirende Einwirkung dieses Thurms stellte F. Bode im Jahre 1876 ins rechte Licht, und erst durch allgemeine Einführung des Gloverthurms, der freilich heiße Röstgase voraussetzt, wurde auch der Gay-Lussacthurm zur vollen Geltung gebracht. Endlich mußte, wo die Röstgase arsenhaltigen Flugstaub mit sich führten, auch eine Reinigung der Schwefelsäure vom Arsen stattfinden, die seit 1854 nach dem Vorschlage von W. Hurt durch Schwefelwasserstoff geschah. In Freiberg benutzte man zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs einen aus kiesigen Erzen erschmolzenen Rohstein, zur Fällung einen von Gerstenhöfer construirten, mit gezahnten Bleidächern ausgesetzten Fällungsthurm, bis ein

neues, von Aussig stammendes, aber geheim gehaltenes Verfahren dieses ältere ersetzte.

Die Concentration der Kammersäure geschah bis 60° B in Bleipfannen, wurde aber durch den Gloverthurm erheblich eingeschränkt. Seit 1872 verwendete man auch das von Carlier angegebene Verfahren der Abdampfung mittels indirekten Wasserdampfs. Die höheren Concentrationen der Säure wurden in Platinapparaten, auch nach Faure und Keßler (1874) in theilweise bleiernen Gefäßen, ja seit 1877 selbst in eisernen Pfannen ausgeführt, letzteres allerdings mit zweifelhaftem Erfolge. In Folge der enormen Preissteigerung des Platins mußte man auf erhöhte Widerstandsfähigkeit der Platinkessel denken und seit 1891 wird, dem Vorgehen von W. C. Heraeus folgend, mit Iridium legirtes oder mit Gold plattirtes Platin benutzt. Endlich wird seit 1883 nach dem Vorschlage von Lunge durch J. Stroof in Griesheim Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) durch Ausfrierenlassen hergestellt.

Die neueste und bedeutendste Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation liegt aber auf dem Gebiete der Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid. Ueber die alte Industrie der Herstellung von Nordhäuser Schwefelsäure auf den Starck'schen Werken in Böhmen ist schon eingangs dieses Abschnitts berichtet. Im Anfange der siebenziger Jahre ging man hier auch dazu über, das Oleum auf krystallisirbare Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) und Anhydrid weiter zu verarbeiten. Namentlich für die Theerfarbenindustrie war dies hochwichtig. Aber das Verfahren war unvollkommen und außerdem monopolisirt. Da begann C. Winkler (gegen 1874) seine Arbeiten, die zunächst auf Verbesserung des alten Verfahrens abzielten und die Auffindung einer technisch brauchbaren Methode der Anhydridfabrikation zur Folge hatten. Da wir der letzteren den folgenden Abschnitt widmen wollen, können wir uns hierüber jetzt besonders kurz fassen.

Da die Oleumkolben nur kleine Beschickung (1 kg) zuließen, wenn nicht das entbundene Anhydrid in $SO_2 + O$ zerlegt werden sollte, war eine Großfabrikation des Vitriolöls oder des Anhydrids auf diesem Wege erschwert. Winkler versuchte nun zunächst mit stärkerer Beschickung zu arbeiten, die Zersetzungsprodukte des Anhydrids, die hierbei auftreten, dann aber durch

schwach erhitzten platinirten Asbest wieder zum Anhydrid zu vereinigen. Später wurde von ihm dann auch das Ausgangsmaterial (Vitriolstein) durch Schwefelsäure ersetzt, deren Zersetzung allerdings Schwierigkeiten bot. So gelangte man zur Verwerthung von Röstgasen, von denen freilich nur 67 bis 75% in SO_3 übergeführt werden konnten; der Rest ging in die Bleikammern. Da die Röstgase eine sehr vollkommene Reinigung erfahren mußten, die viel Mühe und Kosten verursachte, arbeitete Jacob in Kreuznach wieder mit dem Verbrennungsprodukt des Schwefels. Zum billigen Massenartikel wurde indessen das Schwefelsäureanhydrid erst, als die deutschen Theerfarbenfabriken, namentlich die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., die Methoden der Ueberführung von Röstgasen in Anhydrid so vervollkommnet hatten, daß bis zu 98% des Schwefeldioxyds bei ununterbrochenem Betriebe in Schwefeltrioxyd verwandelt werden konnten. Es lohnte jetzt sogar, die Schwefelsäure von der Concentration der Kammersäure aus Anhydrid herzustellen. Nur eine Frage der Zeit dürfte es sonach sein, wenn die letzte Bleikammer außer Betrieb kommt. Denn trotz des Minderverbrauchs an Schwefelsäure, der durch das Zurückgehen der Sodaindustrie nach dem Le Blanc-Verfahren bedingt ist, ist doch die Schwefelsäure nach wie vor in großen Mengen unentbehrlich, und ihre Herstellung aus dem Anhydrid wird sich schließlich billiger stellen, als die nach dem Kammerverfahren.

Den schon angeführten Mittheilungen von L. Pierron seien noch die folgenden Einzelheiten als Nachträge entnommen. Unter den Röstöfen wird für Feinkies hauptsächlich der von Perret und Malétra, für Blenden der schon oben erwähnte Rhenaniaofen benutzt. Mechanische Oefen der Société de la Vieille Montagne in Oberhausen haben sich in Amerika bewährt und dürften auch in Europa zur Anwendung kommen. Die Gloverthürme werden rund und in Höhe von 10 m bei mindestens 3 m Durchmesser ausgeführt; mitunter werden auch nach dem Vorschlage von Niedenführ zwei kleinere Thürme aufgestellt. Ueber die beste Zahl und Größe der Bleikammern schwanken die Urtheile; im allgemeinen benutzt man 2 bis 5 Kammern mit 6 bis 10 m Höhe und Breite und selten unter 8 m Länge. Das von T. Meyer erfundene Tangentialsystem

zwingt die Gase, einen spiralförmigen sehr langen Weg zurückzulegen und sich hierbei durch rotirende Bewegungen sehr innig zu mischen. Auch findet Reibung an den Wänden statt, welche die Reaction sehr begünstigt. Den Vortheil der Raumersparniß und geringer Abhängigkeit von Temperaturänderungen bieten die concentrischen Kammern von Delplace; die Gase der Kiesöfen gehen durch den Gloverthurm, dann in einen von Salpetersäure durchströmten Thurm und hierauf in die erste Kammer, welche ringförmig um die zweite angeordnet ist. Bei den Kammern von Benker wird die schweflige Säure in die letzte Kammer eingeleitet, das Wasser in zerstäubter Form zugeführt. Von Bürgmeister ist eine innere Kühlung der Kammer durch Luftcirculation vorgeschlagen worden. Die gemischten Systeme rühren von Lunge her und bestehen aus Kammern und Thürmen; die Thürme spielen die Rolle von Betriebsregulatoren und liefern ohne künstlichen Zug sehr gute Resultate. — Die Concentration der Säure erfolgt zuerst noch bis zu 60° in Bleiapparaten, dann in solchen aus Platin, hauptsächlich denen von Delplace, Desmoutis, Prentice und Faure und Keßler. Von etwa 55·5° ab kann man die Concentration auch in den gußeisernen Apparaten von Hartmann bewirken; die Pfannen müssen allerdings aller 4 bis 8 Monate erneuert werden. — Als Minimum der Produktion für 1 cbm Kammerraum und 24 Stunden ergeben sich 3 kg 60 grädiger Säure entsprechend 2·34 kg H_2SO_4. Mehr als 3 kg H_2SO_4 für 1 cbm Kammerraum in 24 Stunden soll zu großen Salpeterverbrauch und zu starke Abnutzung der Kammern bedingen. — Die Herstellung von Anhydrid aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff gelang zuerst Philips im Jahre 1831 durch Einleiten des Gemisches in eine rothglühende Platinröhre. Mit Platinchloridlösung durchtränkten Bimsstein verwendete Piria und rothglühendes Glas Magnus. Im Jahre 1852 erreichte Wöhler die Anhydridbildung aus Schwefeldioxyd und Luft durch Oxyde von Eisen, Kupfer und Chrom. Der ersten technischen Durchführung des Verfahrens durch Winkler im Jahre 1875 folgten zahlreiche weitere Versuche, auf die im nächsten Abschnitte einzugehen sein wird. Die Vortheile des neuen Verfahrens liegen darin, daß Einrichtungs- und Gestehungskosten für Herstellung von 66 grädiger Säure sich bedeutend niedriger gestalten

(die ersteren um 30 bis 40, die letzteren um 15%). Der Raumbedarf einer Anhydridfabrik ist bedeutend kleiner, als der eines Kammersystems; Verbrauch an Salpetersäure und Concentrationsarbeiten fallen weg. Dagegen scheint augenblicklich noch der alte Proceß für Herstellung von schwachen Säuren concurrenzfähig zu sein.

Nach R. Hasenclever setzt sich die Gesammterzeugung von Schwefelsäure in Deutschland für 1897, berechnet auf 60 grädige Säure, wie folgt zusammen:

1) Aus 55183 t deutschem Kies (Ausbringen 145) . .	80015 t
2) Aus 332004 t ausländischem Kies (Ausbringen 172)	571046 t
3) Aus Zinkblende	136868 t
4) Aus den Hütten von Freiberg, Oker und Mansfeld	50738 t
5) Aus Gasreinigungsmasse	6915 t
Im Ganzen	845582 t

Die Hütten (Position 3 und 4) liefern also im Ganzen 22% von der Gesammtproduction und hiervon wieder zumeist die Zinkhütten (Schlesien, Rheinland, Westfalen[1]). Auf die weiteren, sehr interessanten Mittheilungen Hasenclevers, sowie auf diejenigen von G. Reuter[2]) soll nicht weiter eingegangen werden, soweit sie das Bleikammerverfahren betreffen.

Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid. Bis gegen Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurde der Bedarf an rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid nach R. Hasenclever[3]) und R. W. Hill[4]) von der Firma J. D. Starck und Söhne in Prag gedeckt, und 1 kg abdestillirbares Anhydrid kam im Handel auf 2 bis 3 Mk. zu stehen. Da erschien im Jahre 1875 eine Abhandlung von C. Winkler: „Versuche über die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure" und bald darauf eine zweite: „Zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure"[5]); und in diesen beiden Arbeiten wurde zum ersten Male in überzeugender Weise die technische Verwendbarkeit der Reaction

1) Chem. Industrie 22. 1899 S. 25.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 314.
3) Chem. Ind. 22. 1899 S. 28.
4) Chem. News 72. 1895 p. 75.
5) Dingl. polyt. Journ. 218. 1875 S. 128; 223. 1877 S. 409.

$SO_2 + O = SO_3$ zur Herstellung des Anhydrids nachgewiesen. Die technische Feuerprobe bestand das neue Verfahren auf den fiskalischen Hütten bei Freiberg und der Anstoß für eine neue Industrie, auf deren Bedeutung schon oben hingewiesen wurde, war gegeben. Es wird sich empfehlen, zunächst in Kürze den Inhalt der Winkler'schen Arbeiten wiederzugeben (über den allerdings schon im Jahrb. 13. 1877 S. 305 ausführlich referirt worden ist). Schon Plattner hatte auf den Muldner Hütten bei Freiberg Versuche angestellt, aus schwefliger Säure und Luft durch Ueberleiten über mäßig glühende Contactsubstanzen (fein vertheilte Edelmetalle, indifferente Metalloxyde, Porzellanscherben, Quarz, Ziegelstücke u. s. w.) Anhydrid zu bilden, und Reich hatte diese Versuche fortgesetzt. Hauptsächlich hatten sich diese Arbeiten in der Richtung der Beseitigung des Hüttenrauchs bewegt; die verwendete Contactsubstanz war hauptsächlich Quarz und ihrer zu langsamen Wirkung wegen wenig geeignet. Winkler wählte dagegen den platinirten Asbest, den man erhält, wenn man weichen, lose gefilzten Asbest mit concentrirter Platinchloridlösung durchtränkt, dann in Salmiaklösung taucht (wobei sich im Asbest nach der Gleichung $H_2PtCl_6 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2PtCl_6 + 2HCl$ der sog. Platinsalmiak bildet) und hierauf nach dem Trocknen glüht (wobei nach der Gleichung $(NH_4)_2PtCl_6 = 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2 + Pt$ sehr feinvertheiltes Platin hinterbleibt). Die Einwirkung des platinirten Asbestes in der Hitze auf das Gemisch aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff ist nun allerdings sehr verschieden, je nach der Menge indifferenter Gase in dem Reactionsgemisch. Winkler stellte zahlreiche Versuche mit einem platinirten Asbest, der 8·5% Pt enthielt, und verschiedenen Gasgemischen an und fand, daß aus $SO_2 + O$ 73·3, aus SO_2 + Luft 47·4 und aus einer 4 bis 5 Vol% SO_2 enthaltenen Mischung, die durch Verbrennen von Schwefel im Luftstrom hergestellt worden war, sogar nur 11·5% in Schwefelsäure übergeführt wurden (Contactschicht 30 cm lang, 12 mm dick). Daher ging Winkler zu Versuchen mit dem Gasgemisch über, das aus der Zersetzung von 66 grädiger Schwefelsäure in heller Rothgluth nach der Gleichung $H_2SO_4 = H_2O + O + SO_2$ entsteht und dem das Wasser beim Durchgang durch Waschgefäße mit 66 grädiger Schwefelsäure entzogen worden war. Von der wirklich zersetzten Schwefelsäure wurden

78·4% in Form von rauchender Schwefelsäure ausgebracht. Für die Ausführung im Großen müßte also nur die unverändert gebliebene schweflige Säure in die Bleikammer geleitet werden. Die technische Ausführung des Verfahrens wäre nun so zu regeln, daß zunächst in thönernen Retorten, die mit feuerfestem Material (Quarz, Chamotte, Tiegelscherbeu u. s. w.) angefüllt sind, die 66 grädige Schwefelsäure bei Rothgluth verdampft und zersetzt würde. Sie müßte zu diesem Zwecke tropfenförmig zufließen. Das durch die Zersetzung gelieferte Gasgemisch gelangte dann in ein System aus Bleiröhren, das durch Luftzug oder Wasser kalt zu halten wäre, und hier würden Wasser und mitgerissene Schwefelsäure condensirt werden. Die schwache Säure, die sich hier ansammelte, würde man, zumal sie stark mit Schwefeldioxyd beladen ist, in die Bleikammern ablassen. Die entweichenden Gase gelangen dagegen von unten in einen Bleithurm, der mit groben Koks oder gezahnten Bleidächern ausgesetzt ist, und in den von oben 60-grädige Schwefelsäure einläuft. Hier würde die völlige Trocknung dre Gase erfolgen; die aus den Thürmen ablaufende Säure müßte dann in Bleipfannen wieder concentrirt werden. Die trocknen Gase gehen nunmehr durch mehrere Röhren aus feuerfestem Thon, innen glasirt und lose mit platinirtem Asbest gefüllt, die jedenfalls schon durch die Schürgase des Schwefelsäurezersetzungsofens ausreichend erhitzt werden können. Schon bei kaum sichtbarer Gluth beginnt die Anhydridbildung. Das Anhydrid führt man durch innen glasirte Thonrohre ab und bringt es entweder in einer Bleikammer als solches zur Verdichtung oder läßt es noch in Dampfform in einen bleiernen Thurm von unten eintreten, in den von oben ein Regen von 66-grädiger Schwefelsäure einrieselt. Im letzteren Falle erhält man natürlich rauchende Schwefelsäure. Was an nicht gebundenen Gasen in den Verdichtungsbehältern übrig bleibt, gelangt in den Bleikammerproceß. — Gegen dieses Verfahren erhob Debray den Einwand, daß die Zersetzung der Schwefelsäure technisch viel zu hohe Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit der Zersetzungsgefäße stelle, als daß es praktisch brauchbar sein könne. Winkler wies jedoch nach, daß bereits fabrikmäßige Darstellung von Anhydrid stattfinde, somit die Schwierigkeiten in der Wahl eines geeigneten Stoffes für die Zersetzungsgefäße als behoben angesehen werden müßten. — Auf die Herstellung

platinirten Asbests nahm Winkler im Jahre 1878 ein Patent (DRP. 4566), das für „die der Ausfärbung einer Zeugfaser gleichkommende chemische Uebertragung von sogenannten Contactsubstanzen auf voluminöse an sich indifferente Unterlagen" ertheilt wurde. Dieses Patent erwarben nun verschiedene Fabriken und gingen dann zu der im übrigen ungeschützten Darstellungsweise des Anhydrids nach Winklers Verfahren über.

Nach L. Pierron scheint das feinvertheilte Platin von allen Contactsubstanzen die stärkste und vollständigste Wirkung auszuüben [1]). Die Darstellung desselben kann am besten durch Aufbringung auf Asbest geschehen, wozu man sich folgender Methoden bedient. Die erste Art und Weise ist die, Platinmohr herzustellen und dieses dann mit pulvrigem Asbest, einer verbrennlichen Substanz (Mehl, Kleie, Sägespähne, Korkmehl) und einem Klebmittel (Gelatine, Gummi u. s. w.) zu vermischen. Platinmohr wird bekanntlich zumeist durch reducirende Fällung einer Platinchloridlösung, auch wohl durch trockne reducirende Einwirkung auf geeignete Platinverbindungen erhalten. Zweitens kann man in ähnlicher Weise Asbest mit einem Oxyde oder Salze des Platins, der brennbaren Substanz und dem Klebmittel mischen und dann erst im Gemisch das Platin aus seinen Verbindungen reduciren. Am häufigsten verwendet wird aber wohl die dritte Methode, bei der Asbeststücke von geeigneter Beschaffenheit mit Platinsalzlösung getränkt werden und dann durch Hitze oder auf anderem Wege unter Ausscheidung des Platins das Platinsalz seine Zersetzung findet. Ueber die ursprüngliche Winkler'sche Methode ist schon berichtet. Später tauchte Winkler den Asbest in eine Lösung von Platinchlorid in Natronlauge, die eine zur Reduction des Platins ausreichende Menge von ameisensaurem Natrium enthielt. In der Hitze des Wasserbads fand die Reduction statt; der platinirte Asbest wurde dann noch ausgewaschen und getrocknet. Auch durch Erhitzen im Wasserstoffstrom kann man das dem Asbest eingetränkte Platinsalz zersetzen.

Der Ausführung des Winkler'schen Verfahrens der Anhydriddarstellung entstanden zunächst in Freiberg dadurch Schwierigkeiten, daß in der zu zersetzenden Säure Spuren von Arsenverbindungen vorhanden waren, deren Beseitigung durch Schwefel-

1) Chem. Ind. 23. 1900 S. 385.

wasserstoff, wie es scheint, nicht ausreichend gelingen wollte[1]). Doch wurde überhaupt das Verfahren der Schwefelsäurezersetzung schließlich verlassen und damit der wichtigste Fortschritt in der Anhydridfabrikation erzielt: man lernte die Röstgase direct auf Anhydrid zu verarbeiten. Freilich war wegen der Verdünnung dieser Gase mit Luft und Stickstoff die Ausbeute, wie schon oben erwähnt wurde, ungünstig; doch fielen die kostspieligen Zersetzungsapparate für Schwefelsäure und die Zersetzungskosten weg, was obigen Nachtheil reichlich aufwog. In Freiberg wurde dann nach Schnabel das Anhydrid in Thürmen, durch die concentrirte Schwefelsäure floß, aufgelöst und erst durch Abdestilliren aus der erzeugten rauchenden Säure isolirt[2]).

Ueber die älteren Methoden der Anhydriddarstellung ist bereits einiges in diesem Jahrbuche mitgetheilt worden (27. 1891 S. 262 bis 265); ausführliches über die Entwicklung dieser Industrie bringt L. Pierron[3]), wozu einzelne werthvolle Ergänzungen und Ausführungen von A. Harpf kommen[4]). Die ältesten deutschen Patente sind die von W. Rath (22118), von H. Angerstein (26959), von O. v. Gruber (27726), von A. B. Nobel und G. Fehrenbach (30803) und endlich von E. Hänisch und M. Schröder (42215), über die schon berichtet wurde und die sich über die Zeit von 1882 bis 1887 erstrecken. Das Verfahren von Hänisch und Schröder hat sich in der Praxis durchaus bewährt, denn der dazu nöthige Apparat ist einfach und bietet den Vortheil, daß er mit Hülfe des im Handel befindlichen flüssigen Schwefeldioxyds betrieben wird. Die Einrichtungen desselben sind nach Harpf ungefähr die folgenden. Eine Pumpe A (Fig. 3) stellt ein Gemisch aus 25 Vol% SO_2 + 75 Vol% Luft her, indem der die Luft ansaugende Cylinder a bei gleicher Hubhöhe einen dreimal so großen Querschnitt hat, wie der das Schwefeldioxyd ansaugende Cylinder b. Die Gase werden in der Pumpe zusammengepreßt und mischen sich in diesem Zustande im Druckrohr c. Sie gelangen in einen Druckkessel B mit Sicherheitsventil d und Manometer e. Hier werden sie auf 3 Atm. gebracht, wodurch also die Masse des

1) Deutsche Industrieztg. 1877 S. 405.
2) Metallhüttenkunde 2. Bd. S. 81.
3) Chem. Ind. 23. 1900 S. 383.
4) Flüssiges Schwefeldioxyd, Stuttgart 1900 S. 392.

Gasgemisches in der Volumeneinheit verdreifacht wird. Hierdurch sind die Molekeln einander näher gebracht und geneigter zur Wechselwirkung, ebenso wie die Berührungszeit des Gemisches mit dem Platinschwamm auf das Dreifache verlängert wird. Das Reactionsgemisch geht durch f nach dem Vereinigungsofen C, in welchem in einer Ebene neben einander zwei schwach rothglühende, schmiedeeiserne Röhren g liegen. Dieselben sind mit der Contactsubstaz gefüllt, als welche ursprünglich platinirter Asbest von sorgfältiger Bereitung verwendet wurde. Neuerdings haben die Actiengesellschaft für Zinkindustrie, vormals Grillo und M. Schröder, eine andere Herstellung des fein vertheilten Platins empfohlen (DRP. 102244)[1]). Es sollen lösliche Salze der Schwefel- oder Phosphorsäure in wässriger Lösung mit Lösung von Platinsalz vermischt werden, worauf man eindampft, trocknet und zu annähernd gleicher Korngröße zerkleinert. Die gekörnte Masse wird in die Röhren g eingefüllt und erhitzt, wobei sich das Platin in feiner Vertheilung abscheidet. Außer sehr großer Oberfläche des Platins bietet diese Contactmasse den Vorzug, leicht regenerirt werden zu können: man braucht sie blos gründlich mit Wasser an-

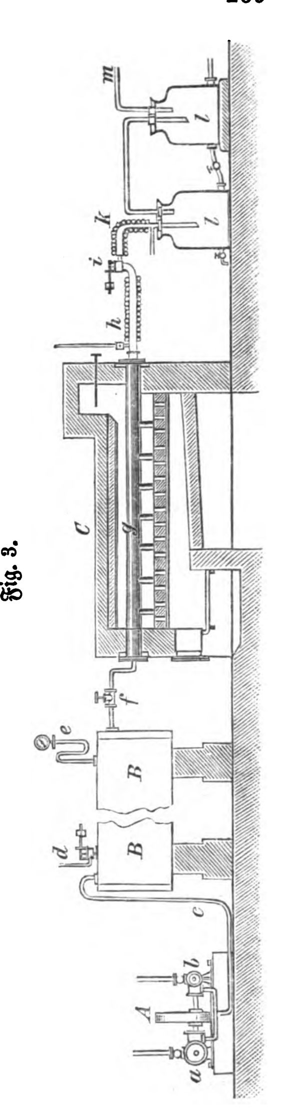


Fig. 3.

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 229.

zurühren und dann wieder zur Trockne zu dampfen und zu körnen. Aus den Anhydridbildnern g gehen Gase und Dämpfe wieder gemeinsam durch h mit dem Druckentlastungsventil i nach den Condensatoren l. Die Röhren h und k sind mit Dampfheizschlangen umwickelt, damit in ihnen keine Verstopfung durch SO_3 stattfinden kann. Die Condensatoren bestehen aus Thon und können sowohl zur Ansammlung des Anhydrids in fester Form, wie zum Auflösen desselben in Wasser oder Schwefelsäure dienen; die skizzirte Gestalt der Verdichter dürfte mehr für den zuletzt genannten Zweck geeignet sein. Aus m entweicht hauptsächlich Stickstoff mit nur wenig SO_2, welch letztere z. B. durch Wasser herausgelöst werden kann.

Bei dem Patente von B. J. Ragosine und P. S. Dworkowitsch (43453)[1]) wird auf die altbekannte Zersetzung von Ferrisulfat durch Hitze zurückgegangen, und nur die Herstellung des Sulfats ist neu. E. Clarke hat dann 1888 vorgeschlagen, Kies im überschüssigen Sauerstoffstrome zu rösten oder Schwefel unter gleichen Bedingungen zu verbrennen, um so eine Mischung von $SO_2 + O$ zu erzeugen; die nicht vereinigten Gase, die hierbei also stickstofffrei sind, sollen stets wieder in den Apparat zurückkehren. Die Société Daguin et Cie versuchte es 1888 mit Oxyden des Mangans, Kupfers und Eisens als Contactsubstanz. Aus dem Jahre 1890 stammt das bereits besprochene Patent von R. Schuberth (52000), bei dem die Zersetzung von Sulfaten im luftverdünnten Raume ausgeführt und nur die kleine Menge $SO_2 + O$, die aus Zerlegung des ursprünglich entwickelten Anhydrids hervorgegangen war, durch Contactsubstanz in der üblichen Weise wieder in SO_3 zurückverwandelt werden sollte (Jahrb. 27. 1891 S. 265). Aber noch im Jahre 1897 war G. Lunge der Ansicht, daß bei allen bisher praktisch ausgeführten Processen eine Ausbeute von 67% schon als sehr befriedigend gelten müsse.

Seit dem Jahre 1898 scheint hierin eine bedeutende Besserung eingetreten zu sein, wie seit dieser Zeit auch durch ausführlichere Veröffentlichungen die günstigsten Bedingungen der Arbeit genauer bekannt geworden sind. Und daß hierbei thatsächlich mit großem Vortheile Anhydrid und Schwefelsäure darstellbar sein

1) Chem. Ztg. 12. 1888 S. 861.

müssen, geht daraus hervor, daß z. B. die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen seit etwa 1889 zwar große Mengen von Anhydrid und englischer Schwefelsäure erzeugte, aber keine neuen Bleikammern errichtete, wie G. Rauter berichtet hat [1]). — Von den neueren Patenten seien zunächst die der Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline (franz. Pat. von 1898 und 1899) und der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst (DRP. 105876 und 119361) besprochen [2]). Hier ist insbesondre neu die Herabminderung der Wärmezufuhr zu den Contactsubstanzen durch Ausnutzung der Reactionswärme selbst, die bei dem Vorgange $SO_2 + O = SO_3$ nach Thomsen für flüssiges SO_3 32·2 Cal. beträgt; für gasförmiges Anhydrid ist die Wärmetönung nach Berthelot gleich 22·6 Calorien. Man läßt das Gemisch aus $SO_2 + O$ durch ein direct geheiztes Rohr zuströmen, welches zu dem Contactraume führt. Hier findet die Bildung von SO_3 unter starker Wärmeentwicklung statt, und nun streichen die Dämpfe des Anhydrids durch einen im Querschnitt ringförmigen Mantelraum, der das Zutrittsrohr für das Reactionsgemisch umgiebt, der Richtung des letzteren entgegen, so dieses Gemisch erwärmend. Je größer die Apparate sind, desto kleiner wird der Wärmeverlust durch Strahlung, so daß man dann, sobald der Proceß im Gange ist, ohne jede äußere Wärmezufuhr arbeiten kann. Im übrigen verläuft die Arbeit am besten, wenn das Reactionsgemisch unter Ueberdruck steht. Um eine zu hohe Temperatur im Contactraume selbst unmöglich zu machen, sind Rohre eingeführt, durch welche man kalte schweflige Säure einströmen lassen kann. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hat seit 1898 verschiedene französische, österreichische, belgische und deutsche Patente erworben (DRP. 113932, 113933, 119059) [3]), über die namentlich Hasenclever ausführlich berichtete [4]). Es ist zunächst wiederum der Wärmeentwicklung gedacht, die bei der Reaction $SO_2 + O = SO_3$ zur Geltung kommt und die verbunden mit der dem Reactionsgemisch von außen zugeführten Wärme,

---

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 316.
2) Ebendas. S. 1062. — Chem. Ztg. 25. 1901 S. 335.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 1037, 1901 S. 422. — Chem. Ztg. 24. 1900 S. 778, 952. — 25. 1901 S. 381.
4) Chem. Ind. 22. 1899 S. 29.

die Contactsubstanz hellroth glühend machen kann. Dies ist nun aber sehr schädlich für den Proceß, denn die eisernen Apparate werden vorzeitig durch Oxydation zerstört, die Wirkung der Contactsubstanz wird abgeschwächt und der Verlauf der Reaction, damit auch die Ausbeute beeinträchtigt. Das Trioxyd wird nämlich schon wenig über seiner günstigsten Bildungstemperatur in $SO_2 + O$ zurück zersetzt. Namentlich die dem Gaseintritt zugekehrten Partien der Contactsubstanz erfahren sehr leicht diese Ueberhitzung, weshalb als Neuerung eine Kühlung der Contactapparate von außen vorgesehen ist. Diese Kühlung wird durch Luft, durch das Reactionsgemisch, durch Flüssigkeiten (Metallbäder) u. s. w. geschehen. Die Stärke der Kühlung hängt außerordentlich von der Concentration des Reactionsgemisches ab, das übrigens frei von Flugstaub und schädlichen gasförmigen Beimischungen (Verbindungen von Arsen, Phosphor, Quecksilber u. s. w.) sein muß. Die dem Röstofen entströmenden Gase sollen durch einen Gas- oder Dampfstrom innig gemischt, durch Verbrennung vom Schwefeldampf, durch Zuführung von Wasserdampf von Schwefelsäure befreit werden. Besondre Waschprocesse sollen den Staub beseitigen, worauf man die Gase event. noch trocknet und kühlt. Die Arbeit soll dann bei gewöhnlichem oder vermindertem Drucke geschehen. Die Contactsubstanz soll auf durchlochte Platten in dünnen Schichten ausgebreitet, solcher Platten sollen viele über einander angeordnet sein. Das Wesentliche an der Einrichtung ist also: (1) die Gase müssen vor Eintritt in die Contactsubstanz anf die grade günstigste Temperatur gebracht werden, (2) dieselbe Temperatur muß im Contactapparate erhalten bleiben, (3) die Reactionsproducte müssen gekühlt werden, damit sie nicht Rückzersetzung erleiden. Unter den vielen vorgeschlagenen Einrichtungen sei die in Fig. 4 skizzirte beschrieben. Das Gemisch aus schwefliger Säure und Luft tritt nach genügender Reinigung bei a in den Apparat und passirt zunächst die Heizvorrichtung G. Dann tritt es durch die Ventile V und V′ und die Röhre E und E′ in das innere Mantelrohr S. Der äußere Mantel M, der noch eine besondre Heizung h besitzt, dient ebenfalls der Temperaturregelung. Die Gase strömen in S um das Contactrohr R, dieses je nachdem kühlend oder erwärmend, so daß es stets die richtige Reactionstemperatur besitzt. Sie gelangen dann durch A und F direct nach dem Vorraum D oder nehmen ihren Weg

dorthin durch den Temperaturregulator H. Von D aus durchstreichen sie das Contactrohr R und entweichen aus ihm bei c. Mehrere solcher Röhrensysteme können auch zu einem größeren Apparate combinirt werden. Die Einrichtung der Contactröhren selbst erhellt aus Fig. 5 (übrigens eine Modification des oben angeführten Patents 52000 von Schuberth). Man stellt zunächst in das Contactrohr den Stab a ein und schiebt dann darüber das Rohrstück b, auf welches man ein gelochtes Blech c fallen läßt. Die Oeffnungen desselben, sowie der zwischen

Fig. 4.

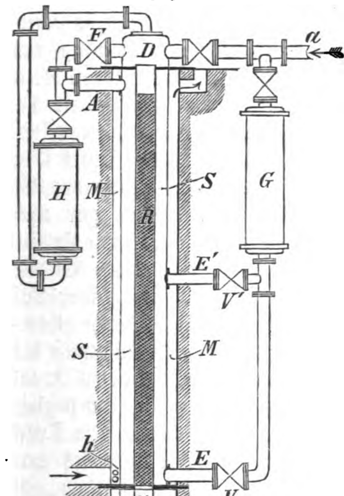
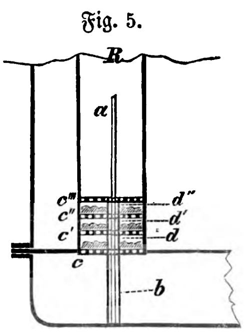


Fig. 5.



dem Blech und der Wandung des Contatrohrs verbleibende Zwischenraum werden gleichmäßig mit Contactmasse bedeckt. Dann läßt man ein kurzes Rohrstück d über a gleiten und auf dieses ein zweites Sieb c' und fährt in gleicher Weise mit der Beschickung fort bis R gefüllt ist. Es muß so jedes Theilchen des Gasgemisches durch eine sehr große Schicht von Contactsubstanz strömen, ohne daß innerhalb der letzteren Verstopfung möglich wäre.

Weiter sind die Patente des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim zu erwähnen (DRP. 107995)[1]. Wie

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 1242. — 1900 S. 80.

bereits in den Jahren 1877 und 1882 G. Lunge nachgewiesen hat, ist die in den Röstgasen der Pyritöfen enthaltene Menge SO_3 vorzugsweise auf die Reaction $SO_2 + O = SO_3$ zurückzuführen, welche dadurch veranlaßt wird, daß lufthaltige schweflige Säure über glühendes Eisenoxyd (Kiesabbrand) streicht. Der „Verein chemischer Fabriken" sucht nun das Eisenoxyd als Contactsubstanz bei technischer Anhydridfabrikation zu verwerthen; das Abrösten der Kiese geschieht mit vorher getrockneter Luft. Die Kiesofengase sind dann sofort und ohne besondre Reinigungs- und Trocknungsprocesse zur Ueberleitung über die eisenoxydhaltige Contactmasse geeignet, ohne daß Abkühlung oder Heizung von außen nöthig wäre. Die Contactmasse besteht aus frischen Kiesabbränden; beim Lagern nimmt nämlich die Wirksamkeit des eisenoxydhaltigen Materials sehr wesentlich ab. Andrerseits sollen die Abbrände erst nach und nach durch fortgesetztes Einwirken von Schwefeldioxyd und Sauerstoff das Maximnm der Reactionsfähigkeit erreichen. Die Abbrände werden gar nicht erst aus dem Röstofen in Luft gebracht, sondern heiß wie sie sind als Contactmassen im „Oxydationsraume" verwerthet. Endlich soll angeblich eine Verdünnung der Röstgase mit trockner Luft bis auf 2 bis 3 Vol.-Proc. SO_2 für die Anhydridbildung günstig sein (DRP. 108446) [1]), während man in der Verdünnung bisher einen großen Nachtheil sah. Damit wäre also ein Idealproceß zur Verwerthung armer Hüttengase gefunden, der zugleich die Rauchschäden zum Verschwinden bringen würde. Die Trocknung der dem Röstofen zuzuführenden Luft soll übrigens nach dem französischen Patente durch Schwefelsäure geschehen, die Temperatur während der Reaction 600 bis 700° betragen. Im englischen Patente der Firma ist auch eine vorangehende Reinigung der Röstgase von Arsen erwähnt (ebenso im DRP. 106715), die aber ebenfalls durch Wechselwirkung der Arsenverbindungen mit dem rothglühenden Eisenoxyd im Kiesofen selbst unter Bildung feuerbeständiger Ferriarsenate erfolgen soll. Die Einrichtung des Röstofens (DRP. 108445) [2]) soll die folgende sein. Die Röstöfen sind um einen Schacht angeordnet, der von oben her mit frischen, heißen Kiesabbränden gefüllt wird und

1) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 316.
2) Ebendas. S. 353.

nach unten zu durch einen, das Abfüllen verbrauchter Contactsubstanz ermöglichenden Drehrost verschlossen ist. Die Thüren der Rostöfen schließen hermetisch, die Mauern sind außen mit Eisenplatten gepanzert, alles das, um ein Eindringen von ungetrockneter Luft zu verhindern. Die Luft geht von unten in einen mit Koks gefüllten und mit Schwefelsäure überrieselten Koksthurm, von dem aus sie unter die Roste der Röstöfen und bei Bedarf auch unter den Rost des Contactraums geleitet wird. Am oberen Ende des Contactraums werden die Anhydriddämpfe seitlich abgeführt, wie es scheint, ohne besondre Kühlung. — Ein in Gemeinschaft mit A. Clemm genommenes französisches Patent des Vereins chemischer Fabriken, aus dem Jahre 1899 stammend, sieht übrigens auch die Verwendung einer Eisenoxyd und Platin haltenden Contactmasse vor und will die Röstgase erst reinigen[1]). Weiterhin hat Clemm auch in einem englischen Patente des Jahres 1899 eine aus Kupfervitrol bereitete Contactsubstanz empfohlen[2]). Der Kupfervitriol soll mit feuchtem, ungebrannten Thon zu Kugeln, Platten oder Röhren geformt und bis zu vollständigem Austreiben des Wassers auf Temperaturen über Rothgluth erhitzt werden. Endlich hat H. A. Frasch in einem amerikanischen Patente ein Verfahren niedergelegt, bei dem eine „Eisenoxyd erzeugende Substanz" auf einer Grundlage von Eisenoxyd im Converter bei Gegenwart von Luft erhitzt und dann als Contactsubstanz für von außen zugeführte Gemische aus Luft und Schwefeldioxyd benutzt werden soll[3]). Die Temperatur soll man durch die Menge an Eisenoxyd erzeugender Substanz regeln, die man in den Converter einbringt.

Betriebsergebnisse und Anlagekosten der neuen Processe sind nach A. Harpf heute noch ängstlich geheim gehalten, daher ein abschließendes Urtheil über den Werth des Contactverfahrens noch nicht möglich ist. Es ist aber zweifellos, daß bereits von mehreren Fabriken nach diesem Processe im Großen gearbeitet und sogar 60-grädige und noch verdünntere Schwefelsäure mit günstigerem Erfolge erzeugt wird, als nach dem Bleikammerverfahren. Der alte Bleikammerproceß dürfte also im Aussterben begriffen sein, und wenn sich die statt des Platins vorgeschlagenen

1) Chem. Ind. 23. 1900. S. 384.
2) Chem. Ztg. 24. 1900. S. 1041.
3) Ebendas. 25. 1901. S. 50.

anderweiten Contactsubstanzen bewähren, so würde auch eine Verbilligung des Platins die Folge sein. „Die ganze Erfindung gewährt einen Ausblick auf eine großartige Umwälzung in unserer chemischen Großindustrie".

Die Eigenschaften des Schwefeltrioxyds sind zum Theil von R. Weber neu festgestellt worden [1]). Man erhält es gewöhnlich in asbestartigen krystallinischen Massen, welche sich aus der anfangs flüssigen Substanz bilden, aber nicht wieder vollständig schmelzbar sind. Dieses „feste Anhydrid" ist keine besondre Modification, sondern vielmehr ein wasserhaltiger Stoff, der anfangs im reinen Anhydrid gelöst war, sich nach und nach abgeschieden hat und sich nun nur schwer wieder auflöst. Wird bei der Darstellung des Anhydrids sorgfältig jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen, so erhält man das Schwefeltrioxyd als farblose Flüssigkeit, die unter 15° zu durchsichtigen farblosen Krystallen erstarrt. Letztere schmelzen bei 14·8°; die Flüssigkeit siedet bei 46·2° und ist nach Erdmann nur oberhalb + 25° beständig, während sie sich unterhalb dieser Temperatur leicht polymerisirt, falls eine Spur von Feuchtigkeit hinzutritt. Nach dieser Ansicht wäre das hierbei entstehende, aus sehr feinen verfilzten Nadeln bestehende feste Product also zwar wasserhaltig, aber gleichzeitig auch ein polymeres Anhydrid und es soll beim Erhitzen über 50°, ohne zu schmelzen, wieder in Dampf des gewöhnlichen Trioxyds übergehen. — Wird flüssiges Anhydrid mit Schwefel in Berührung gebracht, so scheidet sich ein blaues unlösliches Sesquioxyd S_2O_3 aus. Ebenso lassen sich die analogen Verbindungen $SeSO_3$ und $FeSO_3$ herstellen, erstere grün, letztere roth von Farbe. Auch mit Arsentrioxyd verbindet sich das Schwefelsäureanhydrid, und damit im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitztes Kaliumsulfat wird in ein überschwefelsaures Salz $K_2O, 8SO_3$ umgewandelt, eine Reaction, die Natriumsulfat nicht eingeht. — Auch nach W. Ostwald wären zwei Formen des Schwefeltrioxyds zu unterscheiden: die flüssige unbeständige und die feste undurchsichtige, welche beständig ist und aus ersterer beim Aufbewahren entsteht. — Nach R. Schenck besteht das Anhydrid des Handels aus der asbestartigen Modification. Die andre Erscheinungsform des Schwefeltrioxyds gewinnt man beim Ab-

---

4) Chem. Centralbl. 1892² S. 105.

kühlen von frisch destillirtem flüssigem Trioxyd durch Eiswasser in großen glänzenden, durchsichtigen Prismen [1]). Die Ursache für das Auftreten des Anhydrids in zwei Formen ist nach Schenck darin zu suchen, daß im flüssigen Trioxyd einfache und polymere Molekeln im Gleichgewichte vorhanden sind, dieses sich aber bei Abkühlung zu Gunsten der polymeren, bei Erwärmung zu Gunsten der einfachen Molekeln verschiebt. Oder man faßt das flüssige Schwefeltrioxyd als Lösung der polymeren in der einfachen Form auf; sobald die Concentration für die herrschende Temperatur den Sättigungszustand erreicht hat, beginnt das polymere Anhydrid auszukrystallisiren. Die polymere Form entspricht der asbestartigen Modification, denn ihre Bildung wird durch katalytische Wirkung einer Spur Schwefelsäure begünstigt, und eine solche ruft nachweislich in der flüssigen Form die Polymerisation hervor. Wird SO_3 in Schwefelsäure aufgelöst, so entsteht zunächst die rauchende Säure; steigt der Gehalt an SO_3 auf 40 und mehr Procent, so erstarrt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und heißt nun krystallisierte rauchende Schwefelsäure. Man hat die rauchende Säure als Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ gelöst in Schwefelsäure H_2SO_4, die Krystallsäure dagegen als SO_3 gemischt mit $H_2S_2O_7$ aufzufassen. Eine Farbenreaction der Pyroschwefelsäure $K_2S_2O_7$ hat E. Barral angegeben: sechsfach Chlorkohlenstoff oder Hexachlorbenzol C_6Cl_6 giebt damit eine prachtvolle rothviolette Färbung, die sofort verschwindet, sobald durch Wasserzusatz alle Pyrosäure in gewöhnliche Schwefelsäure umgewandelt wurde [2]). — Die rauchende Schwefelsäure besitzt D = 1·186 bis 1·9 und giebt schon von etwa 40° ab Schwefelsäureanhydrid ab, welches man also aus ihr leicht abdestilliren kann. Man hat, wie oben berichtet, davon eine Zeit lang technisch Gebrauch gemacht. Nach Dammer zersetzt sich die Pyroschwefelsäure bei 35° in $H_2SO_4 + SO_3$, welch letzteres darum entweichen kann. Bei dieser Temperatur müßte man also die rauchende Schwefelsäure als Lösung von SO_3 in H_2SO_4 ansprechen. — Endlich sei erwähnt, daß chemisch reine Schwefelsäure aus 18·37% H_2O + 81·63% SO_3, reine Pyroschwefelsäure aus 10·11% H_2O + 89·89% SO_3 bestehen würde. Für

1) Lieb. Ann. 316. 1901 S. 1.
2) Chem. Centralbl. 1897² S. 634.

die rauchende Schwefelsäure pflegt man den Gehalt an H_2SO_4 und SO_3 anzugeben; Pyroschwefelsäure würde 55·06% H_2SO_4 + 44·94% SO_3, also nach der gewöhnlichen Angaben des Handels ca. 45 Procent Anhydrid enthalten. Erst wenn der Anhydridgehalt über 45% steigt, würde also (bei Temperaturen unter 35°) neben $H_2S_2O_7$ auch SO_3 in der Säure frei vorhanden sein können.

Aluminium.

Ueber Gewinnung des Aluminiums haben wir zuletzt im Jahre 1892 berichtet (Jahrb. 28 S. 283 bis 306) und dabei nach einer geschichtlichen Einleitung ausführlich die Verfahren von Castner, Grabau, Netto, Héroult und Hall, kürzer die von Minet, Kleiner-Firtz, Faure, Faurie, Diehl u. A. besprochen. Es ist an der Zeit, nun einmal festzustellen, welche Fortschritte seither erzielt worden sind, woran wir einen Bericht über Eigenschaften und Verwendung des Aluminiums anschließen wollen.

Die Methoden der Aluminiumfabrikation sind nach E. Milde in drei Gruppen einzuordnen[1]). Die Verfahren der ersten Gruppe arbeiten mit Fällung des Aluminiums (richtiger: Ausscheidung desselben) durch ein andres Metall und sind rein chemischer Natur. Hierher würde das bekannte Verfahren von Wöhler und Deville gehören, bei welchem Natriumdampf aus Dampf von Natriumaluminiumchlorid das Aluminium ausscheidet: $Na_3AlCl_6 + 3Na = 6NaCl + Al$. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens hängt von der Billigkeit des Natriums ab, und da diese noch nicht in genügender Weise erreicht ist, kann die Fällungsmethode zur Zeit mit dem elektrolytischen Verfahren noch nicht wettstreiten. — Die zweite Gruppe umfaßt Reductionsverfahren, bei denen es hauptsächlich auf die Reaction $Al_2O_3 + 3C = Al_2 + 3CO$ ankommt. Hierzu ist eine außerordentlich hohe Temperatur nöthig, welche erst durch die im Jahre 1867 erfundene Dynamomaschine, also im elektrischen Ofen, erreicht werden konnte. Der erste technisch verwerthbare Proceß aus dieser Gruppe war der der Gebrüder Cowles, der aber nur Aluminiumlegirungen hauptsächlich Bronze, lieferte (vergl.

1) Ueber Aluminium. Stuttgart 1899 S. 3.

Jahrb. 22. 1886 S. 308 und 24. 1888 S. 269). Nach H. Moissan ist jedoch die Gewinnung von Aluminium nach diesem Verfahren möglich, wenn man Thonerde- und Kohlenstoffdampf im elektrischen Ofen aufeinander wirken läßt, wozu bei Kleinversuchen ein Strom von 1200 Amp. und 80 Volts genügte [1]). Freilich entstand auch etwas Aluminiumcarbid. Ja H. N. Warren will sogar im Wasserstoffstrome Aluminium aus Thonerde reducirt haben, indem er die Thonerde in einer Kalkröhre durch die Flammen des Knallgasgebläses im lebhaften Wasserstoffstrome erhitzte [2]). Jedenfalls ist es aber nicht möglich, nach dem Reductionsverfahren großtechnisch Reinaluminium zu gewinnen. Vielmehr bedarf es hierzu der Methoden der dritten Gruppe, nämlich der elektrischen Verfahren. Diese Darstellungsweisen von Aluminium sind nach J. W. Richards wieder einzutheilen in die Elektrolyse wässriger Lösungen, die Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte und die elektrothermischen Arbeitsverfahren [3]). Bei der Elektrolyse von Thonerdesalzlösungen in Wasser erhält man nach Milde nur Aluminiumhydroxyd, während Richards angiebt, daß man sie zur Herstellung eines Aluminiumüberzugs auf eisernen Thurmkuppeln verwendet habe; allerdings müsse man Zinnsalz dem Bade zusetzen und zwar, weil das gleichzeitig ausfallende Zinn das elektrolytisch abgeschiedene Aluminium vor Oxydation schütze. Jedenfalls läßt sich also reines Aluminium auf nassem Wege durch die Elektrolyse nicht in technisch brauchbarer Weise gewinnen. — Als elektrothermisch bezeichnet Richards das Verfahren der Reduction von Thonerde durch Kohle in der Hitze des elektrischen Ofens, also die Methoden, welche nach Milde's Eintheilung die zweite Gruppe bilden. Auch diese Verfahren haben keine Bedeutung mehr, seitdem man gelernt hat, die Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte durchzuführen. Dieselbe ist zuerst im Jahre 1854 R. Bunsen gelungen, der mit einem kochsalzreichen Natriumaluminiumchloridbade arbeitete. Ihm und Deville gelang es bereits festzustellen, daß man zwar den Proceß continuirlich gestalten könne, indem man der Schmelze entsprechend dem abgeschiedenen Aluminium stets wieder Thonerde

1) Ann. Chim. Phys. (7.) 9. 1896 p. 337.
2) Chem. News 70. 1894 p. 102.
3) Stahl u. Eisen 17. 1896 S. 219.

zufügte, daß aber Elektroden, die kohlehaltig waren, unbrauchbar seien und ebenso kein Schmelzgefäß hergestellt werden könne, welches die Zuführung der Hitze für die Elektrolyse von außen her auf die Dauer aushalte. Erst als man dazu überging, die Hitze im Ofen selbst zu erzeugen, sollte das Problem der Aluminiumgewinnung auf elektrolytischem Wege gelöst werden. Während man anfangs die Hitze des elektrischen Lichtbogens verwerthete, erzeugt man jetzt die Hitze durch Einschaltung des Elektrolyten selbst als Widerstand in den Stromkreis. Die Apparate sind so eingerichtet, daß die elektrische Energie nach Möglichkeit in Wärme verwandelt und letztere zur Erzeugung chemischer Reaction oder Reduction verwendet wird. Dem letzteren Zwecke dient auch der für die Stromleitung angewendete Kohlenstoff. Die Temperatur reicht an 4000° C heran. Von natürlichen Rohmaterialien kommen hauptsächlich Bauxit und Kryolith in Frage, letzterer bei heller Rothgluth schmelzbar, ersterer in Bädern aus geschmolzenen Fluoriden löslich und in dieser gelösten Form einen guten Elektrolyten abgebend. In flüssigen Gemischen von Aluminium- und Alkali- oder Erdalkalifluoriden löst sich auch Thonerde auf. Die directe Elektrolyse von geschmolzenem Kryolith ist übrigens nicht ausführbar, weil das Bad immer ärmer an Aluminium, immer reicher an Natrium wird und sich an der Anode gasförmiges Kohlenstofffluorid entwickelt. Die einzige technisch anwendbare Methode ist daher die, zu einem geschmolzenen, als Lösungsmittel dienenden Salze die Aluminiumverbindung, welche elektrolysirt werden soll, hinzuzufügen und darin aufzulösen. Die beiden ersten brauchbaren derartigen Verfahren sind die von Héroult und von Hall (1886).

Das Verfahren von P. Héroult hat durch die bekannte Fabrik in Neuhausen am Rheinfall praktische Anwendung gefunden. Die Besitzer des Eisenwerks Laufen beabsichtigten schon seit einiger Zeit, zur Aluminiumdarstellung nach dem Verfahren von Kleiner-Fiertz überzugehen und dabei die Kraft des Rheinfalls zur Erzeugung von Elektricität auszunutzen. Sie mußten den Plan aber zunächst aufgeben, da sich ästhetische Bedenken gegen die technische Verwerthung des Rheinfalls geltend machten. Auch wäre wohl das gewählte Verfahren (Elektrolyse von Kryolith, vergl. Jahrb. 28. 1892 S. 302) des hohen Kryolithpreises und der geringen Ausbeute wegen kaum nutz-

bringend gewesen. Inzwischen gründete der eine der Besitzer des Laufener Eisenwerks, Naville, die Schweizerische metallurgische Gesellschaft, die nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten im Jahre 1888 nach dem Héroult'schen Verfahren zu arbeiten begann. Gleichzeitig hatte die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft in Berlin durch Kiliani einen Versuchsbetrieb einrichten lassen, der gleichfalls auf Gewinnung von reinem Aluminium aus Thonerde durch Elektrolyse gerichtet war. Beide Versuche hatten vorzüglichen Erfolg und am 12. Nov. 1888 vereinigten sich die genannten Gesellschaften zur Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen, die im Jahre 1889 das Recht erhielt, oberhalb des Rheinfalls ein Wasserquantum von 20 cbm in der Secunde für den Betrieb ihrer Maschinen zu entnehmen. Bei dem vorhandenen Gefälle entspricht dies einer Kraft von 4000 Pferdestärken, mit welcher zunächst die Turbinen in Betrieb gesetzt werden. Diese sind nach dem System Jonval gebaut; die Dynamowellen sind direct mit den senkrecht stehenden Turbinenwellen gekuppelt. Die Dynamomaschinen, von der Maschinenfabrik Oerlikon geliefert, sind für je 7500 Amp. und 5,5 Volt gebaut. Die Gesammtanlage ist für $2\frac{1}{2}$ Millionen Watt berechnet, nimmt aber durch gedrängte Anordnung nur wenig Platz weg. Die elektrischen Oefen sind schon früher beschrieben worden (Jahrb. 28. 1892 S. 297); ihre Tagesproduktion ist 2500 kg Reinaluminium.

Das Héroult'sche Verfahren wäre beinahe an der mangelnden Reinheit der Thonerde gescheitert, die zur Verfügung stand. Man fand aber Mittel nnd Wege, dieselbe aus dem Bauxit herzustellen, einem Gemisch aus Thonerde und Eisenhydroxyd mit 56 bis 75% Thonerde, 7 bis 25% Eisenoxyd, 12 bis 32% Wasser und 1 bis 4·4% Siliciumdioxyd. Daraus dargestellte Thonerde enthält weniger als 0·2% Kieselsäure und liefert ein fast siliciumfreies Aluminium. Die Gewinnung reiner Thonerde ist also eine wichtige Vorarbeit für die Aluminiumfabrikation (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 287, 289). Zumeist arbeitet man nach dem Verfahren von A. J. Bayer (DRP. 43977). Ueber die Theorie dieses Processes berichtet A. Ditte[1]) und über seine Ausführung in der Fabrik zu Larne-

2) Compt. Rend. 116. 1893 p. 509.

Harbour in Irland J. Sutherland[1]). Die Aluminate der Alkalien werden durch Kohlensäure unter Ausscheidung von krystallinischem Hydroxyd zersetzt: $Na_2Al_2O_4 + H_2O + CO_2 = H_2Al_2O_4 + Na_2CO_3$. Fügt man zu einer Aluminatlösung solches krystallinisches Hydroxyd hinzu (amorphes oder gallertartiges würde diese Wirkung nicht haben) und rührt lebhaft und lange, so scheidet sich aus dem Aluminat fast alle Thonerde als Hydrat ab und zwar in sehr reinem Zustande, da hierbei keine Kieselsäure abgeschieden, auch Aluminiumphosphat nicht zersetzt werden kann, was beim Einleiten von Kohlensäure geschehen würde. Man hat sich den Vorgang als Störung des Gleichgewichts in der Lösung des Aluminats durch den Hinzutritt des krystallinischen Hydroxyds zu denken. Das Aluminat ist in wässriger Lösung hydrolytisch in Natron und Thonerde gespalten, letztere aber durch das Alkali zunächst in Lösung gehalten. Diese Wirkung wird gurch Hinzutritt der ungelösten Thonerde aufgehoben. — Die praktische Ausführung geht nun wie folgt vor sich und zwar in Anwendung auf den in Larne Harbour verarbeiteten Bauxit der irischen Grafschaft Antrim, der 59% Thonerde, 3% Eisenoxyd, 12% Kieselsäure, 3% Titansäure und 26% Wasser enthält. Der Bauxit wird im Disintegrator zerkleinert und dann abgesiebt. Die würfelähnlichen Stücke von etwa 6 mm Kantenlänge gelangen in einen Calcinirofen, in welchem bei vorsichtiger Regelung der Temperatur die organischen Bestandtheile verbrannt werden. Die calcinirten Massen kommen aus dem unteren Ende des schräg liegenden cylindrischen Drehofens, da wo die Flammengase eintreten (also an der heißesten Stelle) heraus und fallen in das obere Ende eines schräg gelegten Drehcylinders, der von trockner Luft durchströmt wird und als Kühler dient. Eine Transportschnecke befördert den gebrannten Bauxit in einen zweiten Disintegrator, der die Massen in Pulver verwandelt. Das Pulver wird abgesiebt und kommt dann mittels Elevator und Vertheiler in die Kiers. Das sind Druckkessel mit Rührwerk und Dampfmantel, in denen sich Natronlauge von D = 1·45 befindet und die in der Wärme bei 5·6 Atm. Druck arbeiten. Eisenoxyd, Kiesel- und Titansäure bleiben in der Hauptsache ungelöst, die Thonerde geht in Natriumaluminat über.

---

1) Engineering 62. 1896 p. 291.

Bei einem Einsatz von 3 t ist die Arbeit in 2 bis 3 Stunden beendet. Der Inhalt der Kessel wird durch den im Kessel herrschenden Druck nach hochstehenden Bottichen abgeblasen, wo man die Flüssigkeit durch Wasser auf D = 1·23 verdünnt und von wo sie dann auf Filterpressen läuft. Schließlich wird sie noch auf besonders eingerichteten Cellulosefiltern vollständig geklärt. Nun kommt die Aluminatlösung in die Zersetzungsgefäße, in denen sie durch Einrühren von Aluminiumhydroxyd, wenn nöthig, unter Erwärmung zerlegt wird. Das Aluminat läßt etwa 70% seines Thonerdegehalts ausfallen. Man läßt die Flüssigkeit nach der Klärung vom Bodensatz ablaufen und bringt letzteren bis auf einen kleinen Theil, der für die nächste Fällung zurückbleibt, in Filterpressen, in denen man ihn auswäscht und hierauf noch durch Einpressen von Luft möglichst vollkommen entwässert. Die Preßkuchen gelangen nun in einen Calcinirofen, der mit Dowsongas (vergl. Jahrb. 35. 1899 S. 280) geheizt wird. Auf dem Vortrockenherd geht das anhaftende Wasser durch Verdampfung, auf dem Calcinirherde auch das gebundene Wasser weg, letzteres etwa bei 1000° C. Auch wird hierbei die Thonerde krystallinisch und verliert ihre Neigung, Feuchtigkeit aufzunehmen. In eisernen Karren läßt man das Aluminiumoxyd sich abkühlen und verpackt es dann in Fässer. Die schwachen Aluminatlösungen, die man beim Auswaschen der Preßkuchen, sowie beim Ablassen der Fällgefäße erhält, haben ungefähr D = 1·2 und werden bis auf D = 1·45 concentrirt, wobei der entweichende Dampf zum Waschen des Hydrats, als Kesseldampf u. s. w. dient, oder man benutzt sie direct zur Verdünnung der Aluminatlösung aus den Druckkesseln. — Ein andres Verfahren der Gewinnung reiner Thonerde rührt von J. Heibling her[1]). Man geht von einem Thone mit bekanntem Aluminiumgehalte aus und mischt ihn im teigigen Zustande mit Ammoniumsulfat und fast dem gleichen Gewichte an Kaliumsulfat (Verhältnisse $Al_2 : 3(NH_4)_2SO_4 : K_2SO_4$). Die Masse wird dann in Ziegel geformt und diese erhitzt man allmählich auf 270 bis 280°. Hierbei soll die Reaction $(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$ stattfinden und das saure Sulfat soll den Thon aufschließen, so daß durch Mitwirkung des Kaliumsulfats Alaun entsteht: $3NH_4HSO_4 + Al_2O_3, 2SiO_2 + K_2SO_4$

1) Compt. Rend. 119. 1894 p. 609.

$= K_2Al_2(SO_4)_4 + 3NH_3 + 3H_2O + 2SiO_2$. Die alaunhaltigen Brikets werden mit Wasser ausgewaschen; der Alaun wird aus- und umkrystallisirt, bis er eisenfrei ist, worauf man seine wässrige Lösung durch Einleiten von Ammoniak zersetzt: $K_2Al_2(SO_4)_4 + 6NH_3 + 4H_2O = K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + Al_2O_3, H_2O$. Man erhält also eine Lösung, welche die beiden Alkalisulfate in den zur Vermischung mit Thon richtigen Verhältnissen enthält. Das gefällte Thonerdehydrat ist allerdings gallertförmig. Will man es krystallinisch haben, so wird der Alaun in Pulverform auf Etagen in einem Thurme ausgebreitet, in den Ammoniakgas eintritt. Das Reactionsproduct wird dann mit Wasser ausgewaschen, wobei körnige Thonerde hinterbleibt, die völlig siliciumfrei sein soll.

Das Verfahren der Aluminiumgewinnung von C. M. Hall soll hauptsächlich in Amerika angewendet werden (vergl. Jahrb. 28. 1892 S. 300). Es hat nach E. Milde den Fehler, daß die Reduction in Gefäßen ausgeführt werden soll, die von außen geheizt werden. Davon ist allerdings in der Beschreibung, die J. B. Hall davon giebt [1], nichts zu finden. Bauxit soll durch Schwefelsäure in Sulfat umgewandelt, das Sulfat gereinigt und dann durch Hitze zersetzt werden, wobei Thonerde hinterbleibt. Diese soll in geschmolzenem Aluminiumchlorid, Kochsalz, Lithiumchlorid (?) u. s. w. aufgelöst und elektrolysirt werden. Man schlägt eine eiserne Fassung, die mit dem negativen Pole in Verbindung steht, mit einer Mischung aus Kohle und Thonerde aus und stellt das ganze Gefäß auf eine nicht leitende Unterlage. In das Innere des Gefäßes ragt die sehr starke cylindrische Anode hinein, die ebenfalls aus Kohle + Thonerde geformt ist. Der Reductionsraum wird mit dem vorgeschmolzenen Chloridgemisch gefüllt, worauf der Strom in Thätigkeit tritt. Die Anode wird allmählich durch Verbrennung des Kohlenstoffs zerstört und theilt ihre Thonerde dem Bade mit. Hier findet Reduction des Aluminiumoxyds statt; das Aluminium erscheint an den Wandungen des Gefäßes, sammelt sich am Boden desselben und wird von hier abgelassen. Der Proceß ist continuirlich, wenn man nur die Anoden rechtzeitig erneuert und dafür sorgt, daß an ihnen niemals Kohlenoxyd, sondern nur

1) Industries and Iron 19. 1895 p. 13.

Kohlensäure auftritt. Der ganze Apparat ist in einem Rahmen befestigt, der es gestattet, ihn von der Unterlage abzuheben. Die Pennsylvania Salt Manufacturing Company arbeitet mit 120 solchen Zersetzungsgefäßen. Die Dynamomaschine liefert 1000 Amp. und 50 Volts, und die Erzeugung beträgt 653 kg Aluminium von 99% in 24 Stunden.

Nach E. Milde ist auch bei dem Verfahren von Minet die Erhitzung des Tiegels von außen vorgesehen; das Verfahren wurde in der Fabrik der Gebrüder Bernard in St. Michel angewendet, ist jedoch wieder aufgegeben worden. Ausführlicher wurde über diese Methode bereits 1892 berichtet (Jahrb. 28. S. 300). Nach A. H. Bucherer beruht hier die primäre Wirkung des Stroms in einer Kochsalzzersetzung, da sich Aluminiumfluorid in geschmolzenem Kochsalz nicht auflöst: das hierbei entstehende Natrium reducirt dann das Fluoraluminium [1]). Man kann jedoch die Mengenverhältnisse zwischen Kochsalz und Aluminiumfluorid so wählen, daß sich nach einiger Zeit Natriumaluminiumfluorid bildet: $6NaCl + 4AlF_3 = Al_2 + 3Cl_2 + 2Na_3AlF_6$. Jedoch ist auch dieses Verfahren wenig vortheilhaft, denn geschmolzenes Kochsalz greift die Kohle des Elektrolysirgefäßes sehr stark an. Es wird somit vortheilhafter sein, von vornherein Kryolith zu nehmen. Aber auch in diesem Falle besteht nach Bucherer die erste Wirkung des Stroms darin, aus dem Kryolith Natrium zu entbinden, welches dann Aluminiumfluorid reducirt. Dies wird dadurch bestätigt, daß Anfangs im Bade wirklich freies Natrium vorhanden ist. Durch Zugabe von Aluminiumfluorid kann man die Menge des Natriums verringern oder auch es ganz zum Verschwinden bringen. Auch wird erst hierdurch die volle Aluminiumausbeute erreicht, da ein reines Kryolithbad nur etwa 67% vom Gewichte des vorhandenen Aluminiums freigiebt.

Auch die Elektrolyse von Aluminiumsulfid ist neuerdings in Vorschlag gekommen, zuerst durch A. H. Bucherer (DRP. 63995) [2]). Durch Einwirkung der Sulfide oder Polysulfide von Alkalien oder alkalischen Erden auf Aluminiumoxyd in der Hitze sollen bei Gegenwart von gepulverter Kohle und

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1893 S. 515.
2) Chem. Ztg. 16. 1892 S. 1764.

Schwefel Aluminiumdoppelsulfide entstehen: $3Na_2S + Al_2O_3 + 3C + 3S = 2Na_3AlS_3 + 3CO$. Diese sollen sich in geschmolzen Chloriden oder Fluoriden der Alkalien oder Erdalkalien auflösen und durch elektrische Ströme von schwacher Spannung (2·5 bis 3 Volts) unter Aluminiumabscheidung zersetzt werden. Aber was man hier an elektrischer Energie spart, das wird andrerseits durch die Mehrkosten reichlich aufgewogen, welche die Umwandlung der Thonerde in Sulfid verursacht. — In gewisser Beziehung gehört, der Anwendung von Sulfiden im Bade wegen, auch das Verfahren von M. J. Berg hierher (DRP. 56913)[1]. Doch sollen hier die zugesetzten Sulfide oder auch Nitrate hauptsächlich Verunreinigungen der Thonerde, wie Silicium und Eisen, ausscheiden. Ein Gemisch aus Kohlenstaub, Salpeter, Alkalisulfid und feinpulvrigen Aluminiumverbindungen (Bauxit, Kryolith, Websterit, Aluminiumsulfat, Thon, Kaolin, Smirgel oder dgl. m.) soll im Graphittiegel durch einen Strom von 20 bis 50 Volts Spannung und 1000 bis 10000 Amp Stärke geschmolzen und elektrolysirt werden. Die fremden Metalle und das Silicium würden durch den Salpeter verbrannt werden, während hiervon das an der negativen Elektrode sich ausscheidende Aluminium höchstens oberflächliche Veränderung erfahren würde. Auch soll der Proceß im Héroult'schen Ofen mit einem Gemisch aus 90 kg Kryolith, 5 kg Bauxit und 5 kg Retortenkohle ausführbar sein, dem man nach dem vollständigen Verschmelzen noch 2 kg Salpeter zufügen soll. Bedeutung hat auch diese Modification des Héroult'schen Verfahrens nicht erlangt. Und ein Gleiches wird wohl auch von dem Verfahren von F. A. Gooch gelten[2]. Darnach sollen Halogenverbindungen des Aluminiums mit solchen anderer Metalle verschmolzen werden, die gegenüber Schwefel elektropositiver sind als Aluminium (also z. B. mit Fluoriden der Alkalimetalle). Dann soll eine geeignete Schwefelverbindung oder freier Schwefel zugesetzt werden, weiterhin Kohle und schließlich Thonerde. Die Sache soll auch hier offenbar auf die Zersetzlichkeit des entstehenden Aluminiumsulfids durch schwach gespannte Ströme hinauslaufen.

Sehr interessant ist eine Betrachtung über Preise und

1) Dingl. polyt. Journ. 281. 1891 S. 82.
2) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 1118.

erzeugte Menge des Aluminiums. Die Preise und producirten Mengen stellen sich (zum Theil nach Angaben von F. Oettel[1]) wie folgt:

Jahr	Preis in M. pro 1 kg	Jahresproduction in kg	Ort der Erzeugung
1855	1000		
1857	240		Deville'sche Fabrik
1885		13300	Fast nur Deutschland
1886	100		
1888	90		Deville'sche Fabrik
	später 70 bis 56		Hemelinger Fabrik
1889	30		Alliance Aluminium Co (Netto)
1890 a. Ende	15·2	175 388	Hauptſ. Neuhausener Werke
1891	10 bis 5		Desgl.
1895	3·2		
1898		rund 4 Millionen	Hauptsächlich Amerika
1900	2·2		

Die Vertheilung der Aluminiumproduction nach Jahren und Ländern geht ferner aus folgender Uebersicht hervor[2]), die Werthe in 1000 Kilogrammen angiebt:

Jahr	Schweiz	England	Frankreich	Amerika	Im Ganzen	Preis in M. pro 1 kg
1890	40·5	70·0	37·0	27·8	175·4	27·6
1892	237·4	41·0	75·0	133·6	487·0	5·0
1894	600·0	—	270·0	370·4	1240·4	4·0
1896	700·0	—	370·0	589·7	1659.7	2·6
1898	800·0	310·0	565·0	2358·7	4033·7	2·2
1899	1300·0	500·0	1000·0	2948·4	5748·4	2·2

In Deutschland wird, wie die Zusammenstellung zeigt, kein Aluminium mehr erzeugt.

Eigenschaften des Aluminiums. — Der Schmelzpunkt des Aluminiums wurde von S. W. Holmann, R. R. Lawrence und L. Barr durch Messung der thermoelektromotorischen Kraft eines in das schmelzende oder erstarrende Metall eingetauchten Paares aus Platin und Platin-Rhodium-

1) Entwicklung der elektrochemischen Industrie, Stuttgart 1896, S. 111. — Vergl. ferner Dingl. polyt. Journ. 281. 1891 S. 216. — 283. 1892 S. 43 und Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 59. 1900 S. 289.
2) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 60. 1901 S. 141.

draht (9 : 1) zu 660° C gefunden[1]). Dagegen giebt J. Pionchon an, das Aluminium beginne bei 580° zu schmelzen, sei bei 628° völlig flüssig und habe 625° zum wirklichen Schmelzpunkte[2]). Die Wärmemenge, welche zum Erhitzen des Metalls von 0 auf 625° nöthig ist, beträgt 239·4 Calorien, die latente Schmelzwärme 80 Cal. Daher dauert es auch so lange, ehe flüssiges Aluminium wieder erstarrt. Die wahre specifische Wärme des Aluminiums beträgt nach J. W. Richards zwischen 0 und 100° 0·2270, woraus sich die Atomwärme für Al = 27·02 zu 6·13 berechnet[3]). Zwischen 0 und 625° ist die specifische Wärme 0·2533 und die Wärmecapacität beim Schmelzen ist gleich 158·3 Calorien. Bemerkt sei, daß Pionchon wie Richards mit Aluminium gearbeitet haben, welches 0·7 bis 0·9% Verunreinigungen enthielt. — Das Schmelzen des Aluminiums soll ohne erhebliche Erhöhung der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus am besten in Tiegeln aus Graphit, Thon oder Gußeisen geschehen, die innen mit Magnesit oder Theer ausgekleidet sind[4]). Große Massen von dem Metalle kann man auch im Flammofen einschmelzen, falls man den Boden der Wanne mit Kohlenpulver beschlägt und nur Holz- oder Gasfeuerung benutzt, ohne die dunkle Rothgluth zu überschreiten. Hat man Aluminium überhitzt, so dauert es sehr lange, bis die zum Gießen erwünschte Temperatur durch Abkühlung erreicht ist. Das Gießen in die Formen muß nach und nach geschehen; das Erstarren dauert, wie schon oben erwähnt, lange Zeit. — Die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums ist verhältnißmäßig schwer zu ermitteln, weil hierbei nach J. W. Richards und J. A. Thomson Verunreinigungen einen sehr großen Einfluß ausüben[5]). Setzt man die Leitfähigkeit von Kupfer = 100, so ist sie bei 98·5-proc. Aluminium 55 und bei 99·75-proc. 63 bis 64, also bei reinem Metall wahrscheinlich 66 bis 67. Durch Ausglühen wird die Leitfähigkeit des Drahts um fast 1% gesteigert.

Das Atomgewicht des Aluminiums hat J. Thomsen auf Grund seiner Ermittelung des Sauerstoffatomgewichts

1) Chem. Centralbl. 1896² S. 336.
2) Compt. Rend. 115. 1892 p. 162.
3) Chem. News 65. 1892 p. 97.
4) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 56. 1897 S. 150.
5) Chem. News 75. 1897 p. 217.

(vergl. Jahrb. 33. 1897 S. 240) in der Weise ermittelt, daß er durch das Metall Wasserstoff aus einer Säure entwickelte und die Menge Sauerstoff feststellte, die zur Verbrennung des Wasserstoffs nöthig war [1]). Er fand Al = 26·770 für H = 1 oder Al = 26·992 für O = 16.

Die Verunreinigungen des Handelsaluminiums sind theils mechanisch beigemischt, theils chemisch gebunden. Nach H. Moissan kommen Eisen, Silicium, wenig Kohlenstoff, Spuren von Stickstoff und Thonerde in Frage, die aber recht wesentlich auf die Eigenschaften des Metalls einwirken [2]). Ferner sind auch Spuren von Natrium, sowie von Borcarbid, in manchen Sorten zu finden. Das Bor stammt aus der Elektrodenkohle, die mit Hilfe von Borsäure dicht gemacht wird. Nach E. Defacqz lassen sich die Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legirung mit 3% Kupfer durch Auflösen in verdünnten Säuren nicht vollständig abscheiden, da sie theilweise in Lösung gehen [3]). Der Rückstand besteht gewöhnlich aus stark verunreinigtem Silicium oder bei Kupferlegirungen aus Kupfer, Silicium, Eisen und Aluminium. Die Rückstände sind sehr oxydabel. A. Minet ist der Ansicht, daß das Aluminium durch seine Verunreinignngen in einer gar nicht voraus zu sagenden Weise für chemische Reagentien angreifbar werde [4]). Das elektrolytisch gewonnene Metall enthalte hauptsächlich Silicium, Eisen und Kohlenstoff, sei aber mit fortschreitender Verbesserung der Darstellungsweise immer reiner geworden. Dies ergiebt sich aus folgenden auf Reinaluminium des Handels bezüglichen analytischen Angaben: Dasselbe enthielt an Verunreinigungen in Procenten:

	1890	1893	1897
Silicium	0·90	0·25	0·02
Eisen	0·40	0·40	0·12
	1·30	0·65	0·14

Das Silicium stammt hauptsächlich aus der Beschickung

1) Ztschr. f. anorg. Chemie 15. 1897 S. 447.
2) Bull. Soc. Chim. (3) 11. 1894 p. 1021. — Ann. Chim. Phys. (7) 9. 1896 p. 339.
3) Compt. Rend. 125. 1897 p. 1174.
4) Ebendas. 128. 1899 p. 1163.

und den Elektrodenkohlen, das Eisen aus dem Zersetzungsgefäß und seiner Armatur. Ersteres wird durch genügende Reinigung der Rohmaterialien, letzteres durch richtige Ofenconstruction mehr und mehr vom Aluminium fern gehalten werden können. Minet schlägt Arbeit in einem Ofen vor, dessen eiserner Mantel von innen mit einer dicken Kohlenschicht gefüttert, von außen durch Wasser auf weniger als 500° gekühlt ist, während die Temperatur des Bades nur 750° betragen soll. Dabei könne das Aluminium kein Eisen und nur Spuren von Silicium aufnehmen.

Ueber das Verhalten des Aluminiums gegenüber chemischen Reagentien liegen außerordentlich viele Untersuchungen und Berichte vor, die hauptsächlich auf die Frage nach der Verwendbarkeit des Metalls zu Gebrauchsgegenständen abzielen. Es ist unmöglich, hier mit Ausführlichkeit auf diese zahlreichen Arbeiten einzugehen. Wir wollen aber wenigstens in Kürze darüber referiren. Was zunächst das Wasser anlangt, so erfährt nach E. Donath Aluminiumhartblech durch luftfreies destillirtes Wasser auch beim Kochen keinen Angriff, während es von kochendem natürlichen Wasser, namentlich chlorid- und nitrathaltigem, oberflächliche Corrosion erleidet[1]). Nach L. Hugounenq entwickelt Aluminium des Handels bei Ausschluß der Luft unter Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff, was aber von den Verunreinigungen dieses Metalls herrührt[2]). Berührt man Aluminium unter Wasser oder 92-procentigem Alkohol mit Metallen, wie Platin, Zinn, Gold, Silber, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Chrom, namentlich aber Kupfer oder dessen Legirungen, so findet starker Angriff unter Abscheidung von gallertartiger Thonerde statt. Kadmium scheint der Wasserzersetzung durch Aluminium entgegen zu wirken. Balland machte die Beobachtung, daß Wasser das Aluminium überall da angreift, wo Silicium, Kohlenstoff oder Natrium vorhanden oder Legirungen damit in Berührung gebracht sind[3]). Allerdings ist die Veränderung rein oberflächlich. — Bei Salzlösungen kommt natürlich viel auf deren chemische Natur an. Nach J. Richards greift concentrirte Kochsalzlösung auch bei 65° das reine Aluminium gar nicht, die Legirungen etwas leichter (am wenigsten

1) Dingl. polyt. Journal 295. 1895 S. 18, 62.
2) Chem. Centralbl. 1895² S. 151.
3) Compt. Rend. 121. 1895 p. 381.

die mit Neusilber) an [1]). A. Ditte glaubt, daß Kochsalzlösung nach der Gleichung $Al_2 + 6NaCl + 3H_2O = 2AlCl_3 + 3Na_2O + 3H_2$ einwirkt; da aber die weitere Reaction $2AlCl_3 + 3Na_2O = Al_2O_3 + 6NaCl$ sofort folgen müsse, überziehe sich das Aluminium mit einer schützenden Thonerdeschicht [2]). Ganz anders verhält sich aber Kochsalzlösung bei Gegenwart von Säure, und sei es nur eine schwache organische. In diesem Falle geht die zuletzt besprochene Reaction nicht vor sich; das Natron wird vielmehr von der Säure neutralisirt und somit findet fortgesetzt Wasserstoffentwicklung statt. Ganz wie eine Säure würde auch ein saures Salz und genau wie Kochsalz würden andre Chloride wirken. Die Wirkung von Salzlösungen auf das Aluminium wird nun aber ganz erheblich gesteigert durch die Gegenwart von Luft, die sowohl durch ihren Sauerstoff-, wie durch ihren Kohlensäuregehalt zur Geltung gelangt. Dann bedeckt sich das Metall alsbald mit einer Schicht von Thonerde, die Salze einschließt. Reinigt man das aus der Salzlösung genommene Metall nicht vollständig, so geht dann auch in Luft die Oberflächenveränderung weiter, wahrscheinlich weil die an der Oberfläche haftenden Rückstände der Oxydschicht Feuchtigkeit anziehen. Die Bildung von Thonerdehydrat schreitet dann auch in die Tiefe vorwärts. Aluminiumoxyd, Kochsalz und Kohlensäure reagiren nach der Gleichung $Al_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2 = 2AlCl_3 + 3Na_2CO_3$ auf einander und die Soda greift nun weiter ein: $Al + Na_2CO_3 + 2H_2O = NaAlO_2 + 2NaHCO_3$. Aber das Aluminat erleidet durch die Kohlensäure erneute Zerlegung: $2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$ und die Sodawirkung beginnt von neuem. Aehnlich liegt die Sache auch bei Gegenwart von Chlorcalcium und Chlormagnesium. Gegenüber diesen Ausführungen Ditte's macht nun allerdings H. Moissan geltend, daß nicht genügend auf den Gehalt des Aluminiums an Fremdbestandtheilen, namentlich an Natrium und Kohlenstoff, Rücksicht genommen sei, die ganz besonders Corrosionen irgend welcher Art begünstigen [3]). Auch Ditte weist ja auf Zerstörung des Aluminiums in Folge des Auftretens elektro-

1) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 54. 1895 S. 208.
2) Compt. Rend. 127. 1898 p. 919. — Ann. Chim. Phys. (7) 16. 1899 p. 152. — 17. 1899 p. 145.
3) Compt. Rend. 128. 1899 p. 895.

motorischer Kräfte hin, die durch Legirung oder Berührung mit andern Metallen ausgelöst werden. Im übrigen hat Moissan den Thonerdeüberzug auf Aluminium stets nur als Schutzschicht kennen gelernt. — Die stark angreifende Wirkung alkalisch reagirender Lösungen ist bekannt. Sodalösung verändert nach Balland die Oberfläche des Aluminiums sehr rasch und macht sie matt, jedoch unter ungleichmäßiger Corrosion. Gleichwohl ist sie nach Ditte nicht zu entbehren, wenn man Gebrauchsgegenstände aus Aluminium von der ihnen anhaftenden Fettschicht befreien will[1]). Dagegen soll nach Richards reines Aluminium gegen kalte 3 procentige Kalilauge sehr widerstandsfähig sein, jedenfalls widerstandsfähiger als die Legirungen. Ueber den Angriff durch Ammoniak macht C. Göttig Mittheilungen, die erkennen lassen, daß sich Aluminium in Ammoniak nach der Gleichung $Al + 3NH_3 + H_2O = Al(ONH_4)_3 + 3H$ auflöst[2]). Noch schneller wirkt Ammoniak, dessen Lösung Ammonsalze enthält, ein; jedoch ist hierbei keine Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Die Einwirkung des Ammoniaks läßt übrigens nach einiger Zeit nach, wohl weil die Oberfläche siliciumreicher und widerstandsfähiger geworden ist. Dabei zeigt sie dann eine mehr oder weniger tiefe bräunliche Färbung. — Was endlich die Einwirkung von Säuren anlangt, so ist die verhältnißmäßig geringe Widerstandsfähigkeit des Metalls in dieser Beziehung bekannt. Doch macht A. Ditte auf die Thatsache aufmerksam, daß unter gewöhnlichen Umständen der Angriff der Säure nur unbedeutend zu sein scheint[3]). So wird Aluminium von Schwefelsäure und Sulfatlösungen nur wenig verändert, weil sich zwischen Metall und Säure eine festhaftende und schützende Wasserstoffschicht lagert. Die Schutzschicht bildet sich so schnell, daß man ihr Entstehen kaum bemerkt. Arbeitet man aber im luftleeren Raume, so geht der Angriff der Säure ununterbrochen weiter, weil in diesem Falle der Wasserstoff entweicht. Aehnlich liegt es auch mit der Salpetersäure; nur liefert dieselbe eine gasförmige Schutzschicht, welche hauptsächlich Stickstoff, doch auch Untersalpetersäure enthält. Gleichzeitig wird die Salpetersäure ammonsalzhaltig. Kalte concentrirte Salpetersäure hat nach

1) Compt. Rend. 128. 1899 p. 971.
2) Berl. Ber. 29. 1896 S. 1671.
3) Compt. Rend. 110. 1890 p. 573, 782.

Richards um so weniger Einwirkung, je reiner das Metall ist, im allgemeinen jedoch stets nur eine sehr geringe. Man könnte also im Groveelement das Platin durch Aluminium ersetzen. Auch nach Th. Stillmann wird compactes Aluminium von concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen; aber Säure mit D = 1·35 löst bei 100° Aluminiumdrehspäne auf und zwar unter Bildung des Nitrats $Al(NO_3)_3 + 9H_2O$ [1]. Erhitzt man Aluminium mit einer Lösung von Aluminiumnitrat, so tritt nach Ditte Wasserstoffentwicklung ein, und es scheidet sich das basische Nitrat $2Al_2O_3, 5N_2O_5, 10H_2O$ ab; auch gegen andre Nitrate verhält sich das Metall ähnlich. Am wenigsten widerstandsfähig ist Aluminium gegen Salzsäure. Nach Richards wirkt schon kalte dreiprocentige Salzsäure kräftig ein; etwas besser als das reine Metall widerstehen titanhaltige Aluminiumsorten. Auf 60° erhitzte concentrirte Essigsäure hat dagegen auf Aluminium gar keinen, auf Aluminium-Titanlegirungen nur wenig Einfluß. Kohlensäure haltendes Wasser hat bei 25° ganz dieselbe Wirkung wie Regenwasser. Fette und Fettsäuren sind nach Donath selbst bei Luftzutritt wirkungslos, und das Gleiche soll von geschmolzenem wasserfreien Phenol gelten, während 10-procentige wässrige Carbolsäure das Aluminium stark corrodiren soll. Hierzu bemerkt allerdings Zwerzlikar, daß Aluminium auch in absolutem Phenol außerordentlich leicht unter Bildung eines Phenolats löslich sei [2]. Uebrigens muß nochmals betont werden, daß Säuren bei Gegenwart von Salzen oft sehr energisch das Aluminium angreifen, die es für sich allein nicht thun würden. So ist z. B. nach P. Degener selbst wässrige Lösung von Schwefeldioxyd von bedeutender Einwirkung, wenn Kochsalz oder andre Chloride zugegen sind; es wird dann das Schwefeldioxyd reducirt [3]. Auch kochsalzhaltige Alaunlösung wirkt lösend auf Aluminium ein.

Auf der Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen chemische Reagentien beruht seine Verwendung zu Speisegeräthschaften und andren Gebrauchsgegenständen. Wohl der erste hierauf zielende Versuch rührt von C. Winkler her, der Speiselöffel aus 12-löthigem Silber, Neusilber und Alu-

1) Chem. Centralbl. 1897^{2} S. 888.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1895 S. 468.
3) Chem. Centralbl. 1899^{1} S. 661.

minium mit einander verglich und als mittlere jährliche Abnutzung für Silber 0·403, für Aluminium 0·63 und für Neusilber 1·006% feststellte[1]). Bei mehr als 16 jähriger Benutzung des Aluminiumlöffels stellte sich ein Gewichtsverlust von 5·85% heraus, den man als geringfügig bezeichnen muß. Dabei spielt nun natürlich auch die mechanische Abnutzung eine Rolle, die bei verschiedener Behandlung allerdings recht verschieden ausfallen dürfte. Bei der Verwendung zu Kochgeschirren kommen verschiedene Gesichtspunkte in Frage. Zweifellos wird das Aluminium durch Speisen und Getränke angegriffen, jedoch bildet sich nach Plagge alsbald ein schützender Ueberzug, der den Angriff der Speisen abschwächt[2]). Die gleiche Beobachtung machten auch W. Ohlmüller und R. Heise, die aber andrerseits die Abnutzbarkeit von Aluminium als bedeutender bezeichnen, wie bei irgend einem andren zu Kochzwecken verwendeten Metall[3]). Ditte macht noch besonders darauf aufmerksam, daß Aluminium in der Hitze leichter oxydirbar sei, als Eisen. Während Plagge die etwa in die Speisen gelangenden Aluminiumsalze für unschädlich hält, meint R. Robert, diese Unschädlichkeit sei doch nicht genügend erwiesen; und Zaleski warnt deshalb vor Verwendung des Metalls zu Kanülen bei Tracheotomie, da in diesem Falle Aluminium von der Wunde aus resorbirt werde. Balland giebt zu, daß Aluminium von Wein, Branntwein, Kaffee und Thee angegriffen werde, der Angriff sei aber viel geringer als bei Eisen, Kupfer, Blei, Zink und Zinn[4]) und auch A. Arche hat bei umfänglichen Versuchen mit den verschiedenartigsten Stoffen, die bei Bereitung von Nahrungsmitteln in Frage kommen, keine bedenklichen Erscheinungen beobachtet[5]). Während Lübbert und Roscher in Folge des Fehlers, daß sie mit Blattaluminium arbeiteten, zu dem Resultate gelangten, das Aluminium sei für Kochgeräthe, Conservenbüchsen und Feldflaschen unbrauchbar[6]), weisen G. Lunge und E. Schmid die ausreichende Brauchbarkeit des gewalzten Aluminiumblechs von 1 mm Stärke

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1892 S. 69.
2) Chem Ztg. 16. 1892 S. 1198.
3) Chem. Centralbl. 1892² S. 373, 599.
4) Compt. Rend. 114. 1892 p. 1536.
5) Dingl. polyt. Journal 284. 1892 S. 255.
6) Stahl u. Eisen 12. 1892 S. 204.

für diese Zwecke nach[1]), zu welchem Schlusse auch G. Rupp gelangte; nur hält er das Aluminium für ungeeignet zu allen den Zwecken, wo es längere Zeit mit alkalischen Flüssigkeiten in Berührung kommen kann[2]). Ganz besonders muß man bei Untersuchung der Brauchbarkeit des Aluminiums für Gebrauchszwecke den Einfluß der Verunreinigungen berücksichtigen. So wächst die Angreifbarkeit des Metalls nach Arche mit wachsendem Siliciumgehalt. Auch die mechanische Behandlung ist wesentlich: geschmiedetes Aluminium ist widerstandsfähiger als irgend eine andre Sorte des Metalls. Im allgemeinen hat sich das Aluminium als Metall für Feldflaschen, Feldkessel und andre militärische Ausrüstungsgegenstände gut bewährt. Es muß nach Balland in Frankreich vorschriftsmäßig 99 bis 99·5% Al enthalten; Legirungen sind nur mit 2 bis 3% Kupfergehalt zulässig[3]). Die Gegenstände sollen möglichst ohne Löthung durch bloses Treiben hergestellt sein. Auch zu Laboratoriumsgeräthen ist das Aluminium in Vorschlag gebracht worden. G. Bornemann hat Luft- und Wasserbäder, Theile von Brennergestellen, Klemmen, Wärmtrichter u. s. w. aus Aluminium geprüft und in mancher Beziehung als Ersatz für eiserne oder kupferne Geräthschaften empfehlenswerth befunden[4]). T. H. Norton hält das Aluminium für besonders geeignet zur Herstellung von Kühlröhren des Liebig'schen Kühlers, allerdings nur bei Destillation neutraler Flüssigkeiten, namentlich des Wassers[5]). Neuerdings wird das Aluminium auch zu Apparaten für die chemische Industrie verwerthet. Nach W. C. Heraeus kommt es hierbei darauf an, daß die Aluminiumbleche ohne Löthung mit einander verschweißt werden[6]). Es darf nämlich mit dem Aluminium kein andres Metall in Berührung kommen (wie solche im Lothe enthalten sein würden), weil es an der Spitze der technisch verwendeten elektropositiven Metalle steht und mit allen andren in Betracht kommenden Metallen elektrische Ströme liefern würde. Die Zugfestigkeit des zu industriellen Apparaten

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1892 S. 7.
2) Dingl. polyt. Journal 283. 1892 S. 19.
3) Compt. Rend. 124. 1897 p. 1313.
4) Berl. Ber. 25. 1892 S. 3637.
5) Chem. News. 75. 1897 p. 221.
6) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 744.

verwendeten Aluminiumblechs ist um 25% kleiner als die des Kupfers, das Wärmeleitungsvermögen halb so groß wie das des Kupfers und doppelt so groß wie das des Eisens. Besonders wichtig ist, daß man elektrische Leitungen aus Aluminium in unbeschränkter Länge und Verzweigung herstellen kann; die Schweißungen der Drähte können an den fertigen Leitungen ohne Weiteres ausgeführt werden. Die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums ist um 40% kleiner als die des Kupfers, so daß der Querschnitt des Drahtes 1·66 mal so groß gewählt werden muß als bei Kupfer. Des niedrigen specifischen Gewichts wegen, welches das Aluminium besitzt, würde das Aluminiumkabel trotzdem nur 48% vom Gewichte eines gleichwerthigen Kupferkabels besitzen. Auch ergiebt sich eine Kostenersparniß zu Gunsten des Aluminiums von etwa 35%. Endlich sind auch auf 5 Atm. geprüfte Druckkessel aus Aluminium hergestellt worden, welche sich als völlig dicht erwiesen haben.

Das Löthen und Schweißen des Aluminiums ist von jeher der Gegenstand vieler Versuche gewesen. Nach J. Richards soll ein gutes Loth das Aluminium benetzen und fest an ihm haften, hämmerbar und fest wie Aluminium sein und sich an der Luft nicht verändern [1]). Es soll niedrig schmelzen, die Farbe des Aluminiums haben und für allgemeinen Gebrauch billig genug sein. Ein solches Loth besteht aus 2·38% Al + 26·19% Zn + 71·19% Sn + 0·24% P. — A. T. Stanton schlägt vor, das Aluminium mit Hülfe von Kadmiumjodid zu löthen [2]). Dasselbe zersetzt sich nämlich beim Erhitzen auf Temperaturen, bei denen Aluminium noch nicht schmilzt, läßt Jod entweichen und liefert eine Kadmium-Aluminiumlegirung, die das Löthen besorgt. Am besten mischt man eine concentrirte Zinkchloridlösung mit wenig Salmiak, dampft ein und erhitzt, bis Salmiak zu entweichen beginnt, setzt nunmehr Kadmiumjodid zu, verschmilzt gleichmäßig und tropft die Schmelze auf die Löthflächen. Man stäubt dann etwas Zinnpulver auf und bringt in der Bunsenflamme zum gleichmäßigen Fließen. Sobald Jod zu entweichen beginnt, führt man die Löthung aus. — Das Schweißen des Aluminiums erfolgt nach W. C. Heraeus durch Hämmern bei einer richtig

1) Industries and Iron 19. 1895 p. 385.
2) Nature 56. 1897 p. 353.

gewählten Temperatur unterhalb der Rothgluth; in gleicher Weise sollen sich auch Silber und Aluminium verschweißen lassen [1]).

Da wir im Anschlusse an die Erörterung der chemischen Widerstandsfähigkeit des Aluminiums auf seine Verwendung zu Geräthen und Apparaten gekommen sind, so sei hier gleich noch von andren Verwendungen des Aluminiums die Rede. Es kommt dabei nach E. Milde hauptsächlich in Frage (1) die Leichtigkeit des Metalls, (2) seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und (3) sein niedriger Preis, der es als Ersatz für Nickel, Zinn, Neusilber u. s. w. verwendbar erscheinen läßt. Die aus Aluminium angefertigten Gegenstände sind denn auch bereits außerordentlich zahlreich und werden von Milde in einer sehr vollständigen Uebersicht aufgeführt. Es handelt sich da um gewerbliche und kunstgewerbliche Erzeugnisse, militärische Ausrüstungsgegenstände, Boote verschiedener Art, Theile von Luftballons, Instrumente für medicinische, physikalische und chemische Zwecke, Artikel der Drahtindustrie, Schlagmetall, Aluminiumpulver, Ersatz für lithographische Steine, Aluminiumwebschützen, Tuchrahmenhaken, Brauereiutensilien, Violingehäuse, Schlittschuhe, Kerzenformen u. s. w. Als Blitzpulver für photographische Zwecke empfiehlt Villon eine Mischung aus 20 g chlorsaurem Kalium mit 8 g Aluminiumpulver und 2 g Zucker. Ganz hervorragend wichtig ist die Verwendung des Aluminums in der Metallurgie zum Reinigen andrer Metalle. Ueber die Anwendung des Metalls beim Stahlfaçonguß und namentlich beim Guß der Walzblöcke ist bereits berichtet worden (Jahrb. 28. 1892 S. 311. — 36. 1900 S. 324). Die Menge des in der Eisenindustrie verwertheten Aluminiums schätzt Leo auf etwa 10 und K. Styffe auf gegen 50% der gesammten Aluminiumerzeugung [3]). Es kommt bei der Reinigung des Eisens durch Aluminium ebenso, wie bei andren metallurgischen Raffinationen durch dieses Metall, seine große Verwandtschaft zum Sauerstoff bei hohen Temperaturen zur Geltung. Gelöste Oxyde werden hierbei durch das Aluminium reducirt und die gebildete Thonerde geht in die Schlacke über oder wird nach oben abgestoßen. So setzt man z. B. beim Gießen des Kupfers Aluminium zu

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1901 S. 217.
2) Chem. Centralbl. 1892² S. 608.
3) Stahl u. Eisen 13. 1893 S. 511.

(höchstens 1/4 vom Gewichte des Kupfers, mindestens 1/1000), wodurch es dicht und schmiedbar wird. Aus ähnlichen Gründen wird es bei Messing und Nickel verwendet. Bei dem Rößler- und Edelmann'schen Verfahren der Werkbleientsilberung (DRP. 56271, 64416) soll der Aluminiumzusatz die Oxydation verhindern [1]).

Die Verwendung des Aluminiums als Reductionsmittel spielt bereits in der Industrie eine nicht unwichtige Rolle und nimmt auch im Laboratorium zu. Nach H. Le Chatelier ist die reducirende Kraft des Aluminiums mit der des Natriums zu vergleichen, wenn sie auch erst in höheren Temperaturen zur Geltung kommt [2]). Dafür ist das Aluminium nicht flüchtig und unempfindlich gegen Feuchtigkeit. Man kann das Aluminium benutzen, um andren Metallen im flüssigen Zustande kleine Mengen Sauerstoff zu entziehen (Ersatz des Mangans im Eisen, Ersatz von Magnesium beim Nickel, Verwendung bei Messingerzeugung) oder auch direct zur Reduction der Metalle aus solchen Oxyden verwenden, die durch Kohle nicht reducirbar sind (Mangan nach Green und Wahl — dieses Jahrb. 29. 1893 S. 314 —, zur Gewinnung von reinem Eisen nach Hadfield, zum Incorporiren gewisser Metalle in Eisen nach Moissan u. s. w.). — Mehrfach ist die Einwirkung des Aluminiums auf Kohlenoxyd und Kohlendioxyd studirt worden. Wird pulverförmiges Aluminium im Kohlensäurestrome auf Rothgluth erhitzt, so geht nach L. Franck die Reaction $3CO_2 + 2Al_2 = 2Al_2O_3 + 3C$ vor sich [3]). Das Aluminium bedeckt sich mit festhaftendem dichten Kohlenstoff; theilweise wird es auch in Carbid übergeführt. Kohlenoxyd wird erst bei hohen Temperaturen reducirt: $3CO + Al_2 = Al_2O_3 + 3C$. Auch hier scheidet sich amorpher Kohlenstoff ab und bildet sich etwas Carbid. Soda wird beim Erhitzen mit Aluminium zuerst geschwärzt, dann tritt eine gelbe Flamme auf, und der Rückstand besteht aus Aluminiumoxyd, Kohle, etwas Natrium und wenig Soda. Pottasche wird schon bei dunkler Rothgluth nach der Gleichung $K_2CO_3 + Al_2 = Al_2O_3 + C + K$ umgesetzt. Doch

1) Chem. Ztg. 17. 1893 S. 1716.
2) Bull. Soc. Enc. 94. 1895 p. 1196.
3) Bull. Soc. Chim. (3) 11. 1894 p. 439. — Chem. Ztg. 22. 1898 S. 243.

entstehen auch kleine Menge von Nitrid und Carbid. Aehnlich verhalten sich Lithium- und Calciumcarbonat. Guntz und Masson sind der Meinung, daß Aluminium beim Erhitzen mit Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd nach der Gleichung $3Al_2 + 3CO = Al_2O_3 + C_3Al_4$ reichliche Mengen Carbid liefert, da der Rückstand beim Uebergießen mit Wasser Methan entwickelt [1]). — Sehr interessant ist auch die Einwirkung des Aluminiums auf Phosphate. Schon besprochen wurde das Verfahren von A. Rossel und L. Franck, nach der Gleichung $6NaPO_3 + 5Al_3 + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2$ Phosphor zu gewinnen (Jahrb. 34. 1898 S. 241). Franck hat seine Untersuchungen über dieses Verfahren neuerdings fortgesetzt und gefunden, daß hierbei auch Aluminiumphosphid entsteht [2]). Er hat dasselbe auch durch Ueberleiten von Phosphordampf und Wasserstoff über glühendes Aluminium, durch Erhitzen eines Gemisches von Phosphor und Aluminium im Wasserstoffstrome oder in einer zugeschmolzenen Röhre und zwar im letzteren Falle in dunkelblauen glänzenden Nadeln erhalten. Für gewöhnlich sieht es schwarzgrau und amorph aus, entwickelt mit Wasser Phosphorwasserstoff und ist je nach der Darstellungsweise verschieden zusammengesetzt. Erhalten wurden die Verbindungen Al_3P_7, Al_5P_3 und im elektrischen Ofen Al_3P und Al_2P_2, die letzteren beiden von krystallinischem Bruch. Die Reduction der Phosphate gelang am besten aus Natriummetaphosphat bei Zusatz von Siliciumdioxyd, jedoch auch aus dem Zersetzungsprodukt der Knochenasche durch Salzsäure (nicht durch Schwefelsäure) und aus Magnesiumphosphat. Die Phosphorausbeute war bei Versuchen im Kleinen quantitativ. Das Calciummetaphosphat wird nach der Gleichung $3Ca(PO_3)_2 + 5Al_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2$ zerlegt, allerdings erst bei Weißgluth. Des weiteren hat Franck auch die Einwirkung des Aluminiums auf Metalloxyde und Salze untersucht. Kupferoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd und Quecksilberoxyd wurden beim Erhitzen mit Aluminiumpulver äußerst heftig, zum Theil unter Explosion zersetzt; die Oxyde von Beryllium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Kadmium, Bor, Silicium und Arsen erleiden

1) Compt. Rend 124. 1897 p. 187.
2) Chem. Ztg. 22. 1898 S. 237, 244.

ruhige und meist vollständige Reduction. Ueber das Verhalten der Carbonate wurde schon oben berichtet. Sulfate erleiden explosionsartige Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung eines Sulfids. Die Chloride erfahren ruhige Reduction. Natriumsuperoxyd giebt mit Aluminiumpulver explosionsartige Zersetzung bei Rothgluth, ja sogar schon beim Betropfen mit Wasser gefährlich plötzliche Verbrennungen. Interessant ist auch die Beobachtung von A. Dubois, nach der das Aluminium sein eigenes Oxyd in der Hitze äußerst heftig zu Aluminiumsuboxyd Al_2O reducirt [1]). Erdalkalioxyde werden durch Aluminium leicht reducirt, ebenso Kalium aus Kaliumbichromat. Feuchtes Aluminiumpulver wird durch Magnesium entzündet, so daß eine blendend weiße Flamme entsteht.

Wichtig ist weiter die Verwendung von Aluminium als Reductionsmittel in neutralen Flüssigkeiten. Zu diesem Zwecke schlägt A. Riche die Aluminiumzinnlegirung vor, die sich als außerordentlich leicht angreifbar erwies [2]). Enthält sie 25% Al, so vermag sie in neutralen wässrigen Lösungen Wasserstoff zu entwickeln und z. B. Nitrobenzol bei Gegenwart von Wasser in Anilin überzuführen. Zumeist jedoch bedient man sich zu ähnlichen Zwecken des oberflächlich amalgamirten Aluminiums, auf dessen Brauchbarkeit J. B. Cohen und R. Ormondy, hauptsächlich aber H. Wislicenus und L. Kaufmann hingewiesen haben [3]). Das Aluminium amalgamirt sich allerdings ziemlich schwer, aber eine sehr kleine Menge Quecksilber vermag eine unverhältnißmäßig große Menge Aluminium katalytisch zu activiren, so daß es die Reaction $Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H$ hervorruft. Schon das Verhältniß Hg : Al = 1 : 45 genügt, ein Beweis, daß nicht etwa eine Amalgamwirkung vorliegt. Das activirte Aluminium hat fast die Wirkung eines Alkalimetalls. Man stellt es sich am einfachsten in folgender Weise her: absoluter Alkohol wird solange mit pulvrigem Sublimat geschüttelt, bis er damit gesättigt ist, worauf man auf das zehnfache Volumen bringt und auf Aluminiumgries ausgießt (abgesiebte feinere Körnung). Nach einigen Secunden gießt man

1) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 346.
2) Chem. Centralbl. 1895[1] S. 321.
3) Berl. Ber. 28. 1895 S. 1323, 1505, 1983. — Journ. f. prakt. Chemie 162. 1896 S. 18, 48.

wieder ab und spült mit Alkohol und Aether sorgfältig nach, damit kein Aluminiumchlorid haften bleibt, welches die Wirksamkeit abschwächen würde. Ein etwas andres Verfahren giebt V. Biernacki an[1]). Man verbindet einen Aluminiumdraht mit dem einen Pol einer galvanischen Kette, während der andere in Quecksilber liegt. Taucht man nun den Aluminiumdraht einigemale in das Quecksilber, so wird das Aluminium oberflächlich amalgamirt. Läßt man einen solchen Draht in feuchter Luft liegen, so entstehen am amalgamirten Ende rasch große weiße Büschel von reiner Thonerde, ein Beispiel einer exothermischen Reaction. Taucht man den Draht in warmes Wasser, so tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein; wasserhaltiger Alkohol wird daher entwässert.

Das Aluminium wird endlich als Reductionsmittel und Wärmeerzeuger verwendet bei der sogenannten Aluminothermie, deren praktische Ausgestaltung wir H. Goldschmidt verdanken. Hierbei kommt die hohe Verbrennungswärme des Aluminiums hauptsächlich zur Geltung. Nach H. Le Chatelier beträgt die Oxydationswärme bezogen auf 8 g Sauerstoff bei Aluminium 72, Magnesium 62, Silicium 63, Chrom 50, Mangan 46, Zink 42, Eisen 34, Kobalt 32, Nickel 30, Blei 25, und Kupfer 20. J. W. Richards berechnet die Bildungswärme von Thonerde aus festem Aluminium zu 292·15 Calorien[2]) und Berthelot fand für $Al_2 = 54$ die Verbrennungswärme durchschnittlich zu 380·2 Calorien, während sich die Bildungswärme von $Al(OH)_3$ bei Fällung zu 393 Calorien, also höher ergeben hat[3]). Durch H. Goldschmidt ist nun eine technische Ausnutzung dieser hervorragenden Eigenschaft des Aluminiums ermöglicht worden, worüber jetzt zu berichten wäre[4]). Durch die Versuche von C. Winkler, C. Vautin, H. Moissan, L. Franck u. A. hatte sich ergeben, daß die bedeutende Umsetzungswärme, welche bei Reduction von Oxyden durch Aluminium frei wird und oft zu Explosionen führt, nutzbar gemacht werden kann, indem man gar nicht das ganze Reactionsgemisch bis zur Reactionstemperatur zu erhitzen braucht, sondern

1) Ann. Phys. Chem. (N. F.) 59. 1896 S. 664.
2) Chem. News 71. 1895 p. 228.
3) Ann. Chim. (7) 22. 1901 p. 479.
4) Lieb. Ann. 301. 1898 S. 19. — Stahl u. Eisen 18. 1898 S. 468. — Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 919.

vielmehr diese Erhitzung nur an einer einzigen Stelle in ausreichendem Maße vornimmt. Von hier aus verbreitet sie sich dann, dank der hohen Reactionswärme, selbständig durch die ganze Masse. Hierdurch fällt vor allem das lästige und zerstörende Erhitzen der Gefäße von außen weg; die Außenseiten der Gefäße bleiben verhältnißmäßig kühl. Es lassen sich auf diese Weise sowohl Oxyde, wie auch Sulfide reduciren. Als geeignete Gefäße verwendet man hessische Tiegel, die man innen mit einem feuerfestem Oxyde auskleiden kann. Doch bildet wenigstens bei Oxydreductionen die entstehende Thonerde auch alsbald dadurch, daß sie an der Innenwand erstarrt, eine feuerfeste Kruste. Man giebt zunächst eine kleinere Menge des Reactionsgemisches in den Tiegel und entzündet dasselbe. Die Reaction beginnt; flüssiges Metall setzt sich zu Boden, während geschmolzene Thonerde darüber schwimmt. Nach und nach fügt man mehr und mehr von dem Reactionsgemisch hinzu. Hält man in letzterem das zu reducirende Oxyd in einem kleinen Ueberschusse, so gelingt es, das zu erzeugende Metall aluminiumfrei zu erhalten. Frei von Kohle oder Carbid ist es unter allen Umständen. Zur Entzündung bedient man sich vortheilhaft superoxydhaltiger Mischungen, die zu sogen. „Zündkirschen" geformt und durch ein in sie eingestecktes Magnesiumband angebrannt werden; zumeist wird Aluminiumpulver im Gemisch mit Baryumsuperoxyd zu den Zündkirschen verwendet. Die Temperatur im Innern der Reactionsmassen steigt bis auf 3000°. Auf solche Weise wurden aus ihren Oxyden reducirt: Chrom, Mangan, Boreisen mit 20 bis 25% B, Ferrotitan mit 40% Ti, Chromkupfer mit 10% Cr, Chrommangan, Legirungen von Blei und Baryum, Alkalimetalle u. s. w. Die bei den Reactionen entstehenden Schlacken bestehen vorwiegend aus Thonerde, die öfter Einschlüsse von kleinen Korundkrystallen enthalten. Die Härte der Schlacke ist größer als die des natürlichen Korunds. — Will man endlich keine Reduction sondern nur Heizung erzielen, so wählt man dazu ein Gemisch aus Eisenoxyd oder Sand und Aluminium. Für (übrigens nur unvollkommen verlaufende) Versuche im Kleinen wird Aluminiumpulver, für solche in größerem Maßstabe Aluminiumgries angewendet.

Die Darstellung kohlefreier Metalle nach dem Goldschmidt'schen Verfahren geschieht durch die chemische Thermo-Industrie in Essen und die Société d'Electro-Chimie in

St. Michel de Maurienne (Savoyen). Gearbeitet wird in tiegelartigen Gefäßen, in denen einige Centner des betreffenden Metalls in einer Operation von etwa einer halben Stunde gewonnen werden. Das kohlefreie Chrom wird in der Stahlindustrie, das kohlefreie Mangan hauptsächlich zu Cupromanganen verarbeitet. Ersteres ist etwa 98-procentig und enthält Eisen und etwas Silicium, ist auch für die Eisenindustrie durchaus preiswerth. Das Mangan dagegen ist für die Eisenindustrie zu theuer, aber ausgezeichnet zur Herstellung von Kupferlegirungen, die bei Anwendung des reinen, statt des Ferro-Mangans hervorragende Eigenschaften annehmen. Neuerdings ist auch Titan zu einer gewissen Bedeutung für die Eisenindustrie gelangt und nach dem Goldschmidt'schen Verfahren hergestellt worden.

Besonders wichtig ist aber die Ausnützung der bei der Aluminiumverbrennung auftretenden Wärme für die Metallbearbeitung geworden. Man verwendet hierbei das Gemisch aus Aluminium und Metalloxyden, das im Handel Thermit genannt wird. Die Hitze welche dieses Gemisch bei der Verbrennung liefert, ist so groß, daß Eisen sofort schmilzt. Der Tiegel muß innen mit Magnesia oder Thonerde ausgekleidet sein, da er sonst sehr stark angegriffen wird. Um auch die Hitze des geschmolzenen Metalls und nicht blos die des flüssigen Korunds auszunutzen, gießt man den Tiegelinhalt auf die Schweißstelle aus, dergestalt daß zuerst Korund ausläuft und das zu schweißende Metall mit einer starren dünnen Kruste von Thonerde umhüllt; dann läßt man erst den übrigen Tiegelinhalt folgen. Die Enden der zu schweißenden Stücke werden durch einen besondren Klemmapparat an einander gepreßt, so daß die Schweißung automatisch erfolgt. Die Menge des Thermits, welche z. B. für Rohrschweißungen nöthig ist, ist empirisch festgestellt und in Tabellen eingetragen worden, so daß man auch den Vortheil sicheren Erfolges hat, ohne auf ein besonders geübtes Personal sehen zu müssen. Nach der Schweißung kann man in der inzwischen erstarrten Hülle des aufgegossenen Thermits sehr langsam erkalten lassen und dann die Massen herunterschlagen. Die Schweißungen fallen tadellos aus. Namentlich vortheilhaft ist eine Rohrverschweißung statt der üblichen Flanschenverbindung, und auch bei Schienen wird die Verschweißung in vielen Fällen von großem Vortheile sein, da dann die Schienen ein durchlaufendes gleichförmiges

Gestänge bilden. Alle diese Verschweißungen lassen sich aber mit Leichtigkeit an Ort und Stelle ausführen. Eine andre Ausnutzung des Thermits ist die zum Ausbessern fehler- oder schadhafter Stahlfaçongüsse, da man leicht aus Aluminium und überschüssigem Eisenoxyd ein aluminiumfreies Eisen erschmelzen, demselben aber auch gleichzeitig alle gewünschten Mengen von Kohle, Mangan, Nickel u. s. w. incorporiren kann. Gießt man solches Eisen auf die besserungsbedürftige Stelle des Gußstücks, so schmilzt sich das neue mit dem alten Eisen zusammen und bildet damit ein Ganzes.

Die Goldschmidt'schen Patente (DRP. 96317, 112586)[1]) haben auch eines von G. Döllner im Gefolge gehabt (DRP. 113037). bei dem das Aluminium durch Calciumcarbid ersetzt werden soll[2]). Als Beispiel wird ein Gemisch von Eisenoxyd mit Borsäure und Calciumcarbid angeführt, das Ferrobor liefern soll. Aluminium eignet sich nach Duboin und Gauthier weniger zur Reduction von Borsäure und Kieselsäure, weil es den reducirten Metalloiden beigemischt bleibt und sich nicht gut davon trennen läßt[3]).

Auf den vorhergehenden Seiten ist einigemale von der Bildung eines Aluminiumcarbids die Rede. Es sei hier nachgetragen, was darüber bekannt ist. Von H. Moissan wurde ein solches von der Formel C_3Al_4 im elektrischen Ofen durch direkte Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Aluminium gewonnen und zwar in einer Wasserstoffatmosphäre[4]). Das Aluminium vermehrt beim Uebergange ins Carbid sein Volumen, sobald Erstarren eintritt. Die Isolirung des Carbids ist einigermaßen schwierig, weil es durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam nach der Gleichung $C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$, also unter Methanentwicklung zersetzt wird. Es bildet schöne gelbe Krystalle von 5 bis 6 mm Durchmesser, die mitunter sechseckig erscheinen und deren Dichte 2·36 ist. Sie werden von Chlor und manchen Oxydationsmitteln bei gewöhnlicher, von Sauerstoff und Schwefel bei höherer Temperatur (nahe der Rothgluth) angegriffen. Nach Gunts und Masson

1) Chem. Ztg. 22. 1898 S. 301. — 24. 1900 S. 611.
2) Ebendas. 24. 1900 S. 848.
3) Compt. Rend. 129. 1899 p. 217.
4) Ann. Chim. (7) 9. 1896 p. 314.

entsteht das Carbid C_3Al_4 besonders leicht, wenn man Aluminium im Strom von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd unter gleichzeitiger Zuführung von kleinen Mengen Aluminiumjodid oder Aluminiumchlorid erhitzt. Franck ist aber der Ansicht, daß hierbei keine vollständige Umsetzung in genannter Weise stattfinde, sondern vielmehr auch stets Thonerde unter Kohlenstoffabscheidung entstehe.

Metallüberzüge auf Aluminium lassen sich sowohl durch einfache Fällung, wie auf galvanischem Wege herstellen. Die Verkupferung gelingt nach C. Göttig, wenn man das Aluminium mit concentrirter Kupfervitriollösung und Zinnpulver oder Schlemmkreide einreibt; der Kupferüberzug verstärkt sich, wenn man den verkupferten Gegenstand in eine verdünnte Kupfervitrollösung einhängt [1]). Verzinnung gelingt beim Aufreiben einer sehr verdünnten Pinksalzlösung mit einer Messingbürste oder beim Einreiben des verkupferten Aluminiums mit einer Zinnsalzlösung. Umständlicher ist ein andres Verfahren der Verkupferung, bei welchem das Aluminium erst mit heißer Sodalösung, dann mit heißer 5-procentiger Salzsäure gebeizt und hierauf in verdünnter schwachsaurer Kupfervitrollösung galvanisch verkupfert werden soll [2]). G. Gianoli empfiehlt Abwaschen des Aluminiums mit 10-procentiger Natronlauge, Beizung mit 5-procentiger Flußsäure und Erzeugung einer oberflächlichen Verkupferung durch Eintauchen in 10-procentige alkalische Kupferchloridlösung, worauf galvanische Verkupferung in einem (Baryumphosphat haltenden) Kaliumkupfercyanidbade stattfinden soll [3]). B. Ryan will das Aluminium erst mit Phosphorsäure reinigen (und beizen), dann amalgamiren und hierauf galvanisch mit Metallüberzügen versehen (DRP. 116319) [4]). Nach B. Setlik ist die Hauptsache bei Erzeugung gut haftender galvanischer Metallniederschläge auf Aluminium, daß letzteres zunächst sorgfältig mit 10-proc. Natronlauge gereinigt und dann (nach gehörigem Abwaschen mit warmen Wasser) in verdünnte Salz- oder Flußsäure auf einige Secunden eingetaucht und wiederum gut gewaschen wird [5]). Es kommt dann sogleich in das

1) Berl. Ber. 27. 1894 S. 1824.
2) Chem. Centralbl. 1900¹ S. 438.
3) Chem. Ztg. 25. 1991. Rep. S. 163.
4) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 28. 5) Ebendas. S. 46.

Galvanisirungsbad oder wird mit einer schwachsauren Lösung von milchsaurem Kupfer gekocht, wobei ein blanker, gut haftender Kupferüberzug entsteht, und hierauf ins elektrolytische Bad gebracht.

Aluminiumlegirungen. Im gewöhnlichen Schmelztiegel stellte H. Moissan die verschiedensten Aluminiumlegirungen her, indem er dem geschmolzenen Metalle eine Mischung aus dem Oxyde des zu legirenden Metalls und Aluminiumfeilspähnen zufügte [1]). Auf Kosten der Luft verbrennt ein Theil des Aluminiums an der Oberfläche und entwickelt hierbei soviel Wärme, daß auch die feuerbeständigsten Oxyde durch einen andren Theil des Aluminiums reducirt werden (Princip des Goldschmidt'schen Verfahrens). Das dabei entbundene Metall mischt sich dem Aluminium bei und man kann auf diese Weise Nickel, Wolfram, Molybdän, Uran, Titan u. s. w. inkorporiren. Solche Legirungen können dann auch mit andren geschmolzenen Metallen vermischt werden, die an und für sich das dem Aluminium legirte Metall nicht aufnehmen würden, z. B. Chromaluminium mit Kupfer. Aus dem erhaltenen Gemisch kann man das Aluminium wieder entfernen, indem man Kupferoxyd einmischt, daß sich leicht im Kupfer löst, aber auf Aluminium als Oxydationsmittel einwirkt und es verbrennt. Auf ähnliche Weise lassen sich Wolfram oder Titan mit Hilfe ihrer Aluminiumlegirungen im Siemens-Martinofen dem Stahle zumischen; das Aluminium verbrennt sehr rasch, namentlich wenn man noch Eisenoxyd zufügt und die Thonerde geht in die Schlacke über. Dieses neue Moissan'sche Verfahren hat nach C. Combes verschiedene Mängel [2]). Viel besser soll es sein, das Sulfid oder Chlorid eines Metalls durch Aluminium zu reduciren, da sich diese Reactionen bei Schmelztemperatur des Aluminiums vollziehen sollen. Das Chlorid des Aluminiums würde sich verflüchtigen, das Sulfid aufsteigen und sich vollständig von der Legirung abtrennen. Allerdings ist die Reaction nur mit denjenigen Sulfiden ausführbar, deren Bildungswärme merklich kleiner ist als die von Al_2S_3; z. B. nicht mit ZnS oder MnS. Leichter noch werden die Chloride reducirt, selbst dann wenn ihre Bildungswärme etwas größer als die von $AlCl_3$ ist.

1) Ann. Chim. (7) 9. 1896 p. 349.
2) Compt. Rend. 122. 1896 p. 1452.

Im allgemeinen ist auszusagen, daß sich **Aluminium leicht mit allen Metallen legirt**, außer mit Blei, Antimon und Quecksilber [1]). Im einzelnen sind etwa folgende Gesichtspunkte für die Beschaffenheit der verschiedenen Aluminiumlegirungen maßgebend. **Zinn** erhöht, bis zu 15% in der Legirung enthalten, die Festigkeit und Sprödigkeit, vermindert das Schwinden und begünstigt die Schärfe von Gußstücken. Phosphorzinn erhöht Härte und Schweißbarkeit der Aluminiumlegirungen. **Nickel** vermehrt die Härte. Bei 7 bis 10% Ni entsteht ein festes und hartes Gußmetall. Auch **Mangan** macht das Aluminium hart. **Wolfram** wird für gewalztes Blech, für Draht u. s. w. als Zusatz empfohlen. **Chrom** ist ein Härtungsmittel, und die Chrom-Aluminiumlegirung behält auch nach dem Erhitzen ihre Härte. **Titan** verbessert die Elasticität. Das **Zink** wird zu 30% mit Aluminium legirt, um eine genügend harte Legirung zum Guß von Rahmen für Nähmaschinen zu gewinnen. **Antimon**legirungen sind als Antifrictionsmetall empfohlen worden. **Kobalt** und **Kupfer** in gleichen Beträgen dem Aluminium legirt, erhöhen die Härte des letzteren. **Cadmium** liefert ein gutes Loth, härtet aber wenig. **Wismuth** giebt leicht schmelzbare Legirungen, die indessen im flüssigen Zustande sehr oxydabel sind. **Vanadium** endlich ist ein gutes Härtungsmittel. Von allen Aluminiumlegirungen ist Natrium und Kalium fern zu halten, da diese Metalle die Angreifbarkeit der Legirung ganz bedeutend erhöhen.

Von einzelnen Legirungen ist zunächst die **Aluminiumbronze** als die wichtigste zu erwähnen, über die wir auch schon ausführliche Mittheilungen gebracht haben (vgl. Jahrb. 24. 1888 S. 272, 278, 284). Nach L. **Waldo** ist diese Bronze keineswegs eine Legirung gewöhnlicher Art; vielmehr soll sie constant zusammengesetzte Verbindungen enthalten [2]). Die zehnprocentige Bronze soll sogar genau der Formel $AlCu_4$ entsprechen (würde 9·63% Al enthalten). Für diese Behauptung soll das Verhalten dieser Bronze in Bezug auf elektrische Leitfähigkeit sprechen; ferner die Thatsache, daß gleich heißes flüssiges Kupfer und Aluminium bei der Vermischung eine bedeutende Hitzeentwicklung geben; end-

---

1) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 56. 1897 S. 247.
2) Industries and Iron 17. 1894 p. 410.

lich die Erfahrung, daß man die Legirung auf mechanischem Wege nicht trennen kann. Die mechanischen Eigenschaften der Aluminiumbronze gleichen denen eines guten Stahls, mit dem dann also auch chemische Analogie bestünde: Stahl eine Lösung von Eisencarbid in Eisen, Aluminiumbronze eine solche von Kupferaluminid in Kupfer. Schwierig ist nur das Gießen der Bronze und störend der große Einfluß kleiner Verunreinigungen auf ihren Werth. — Von H. Le Chatelier wird weiter die Existenz einer Verbindung AlCu behauptet, die allerdings vielleicht alumininiumreicher und jedenfalls durch alkalische Flüssigkeiten sehr angreifbar sein soll[1]). L. Waldo führt weiter an, daß die 10-procentige Bronze so schwer zu ziehen sei, wie Nickelstahl, überhaupt die zäheste von allen Kupferlegirungen sei[2]). Getempert könne sie nicht werden, aber sie scheine auch keinerlei Structuränderung bei dieser oder ähnlicher Behandlung zu erleiden. Gegen chemische Reagentien sei sie sehr widerstandsfähig, und ihr elektrisches Potential sei fast Null. Ueber eine neue, von Minck hergestellte, nickelhaltige Aluminiumbronze vom specifischen Gewichte 2·86 berichtet Häntzschel[3]). Dieselbe soll sich leicht gießen lassen, große Zugfestigkeit besitzen (13·8 kg für 1 qmm), zum Drehen, Bohren und Auswalzen geeignet sein. Nach Altmann eignet sich dieselbe für Schiffs- und Fahrzeugmotoren, da sie leicht ist. Das sogenannte Wachwitzmetall ist ein aluminiumplattirtes Kupfer, welches bei 600° einem hohen Drucke ausgesetzt, vielleicht also auch oberflächlich in Bronze verwandelt ist. Es wird für Kochgeschirre und Dachbedeckungen empfohlen.

Eine Eisen-Mangan-Aluminiumlegirung, die von den genannten Metallen 14·8, 75·4 und 3·05% enthielt (Rest: Verunreinigungen) zeigte nach T. W. Hogg stark magnetische Eigenschaften, während Legirungen des Eisens mit mehr als 12% Mangan oder mehr als 20% Aluminium unmagnetisch sind[4]).

Wird eine Aluminium-Antimonlegirung hergestellt, so ist dieselbe nach C. R. A. Wright im flüssigen Zu-

1) Compt. Rend. 120. 1895 p. 1050.
2) Industries and Iron 22. 1897 p. 28.
3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 60. 1901 S. 208.
4) Chem. News 66. 1892 p. 140.

stande homogen, trennt sich aber bei langsamer Abkühlung in einen schwerer und einen leichter schmelzbaren Antheil [1]). Die leichter schmelzbare Legirung ist dabei gegenüber der ursprünglichen Mischung aluminiumreicher, falls letztere mehr als 18·4% Al enthielt, andernfalls aluminiumärmer. Die schwer schmelzbare Legirung besitzt die Zusammensetzung AlSb. Legirungen mit weniger als 18·4% Al sind krystallinisch und brüchig, solche mit mehr Al dagegen schwammig. Aber auch die Legirung mit 18·4% Sb (angeblich Sb Al) ist unbrauchbar, denn sie bildet ein schwarzes, sehr leicht oxydirbares Pulver, das mit Wasser keinen Antimonwasserstoff, wohl aber Wasserstoff entwickelt. Nach E. van Aubel besitzt sie den außerordentlich hohen Schmelzpunkt von 1078 bis 1080° [2]).

Verschiedene Aluminiumlegirungen für Schmuckgegenstände hat G. F. Andrews hergestellt und untersucht [3]). Sehr interessant sind zunächst einige Goldlegirungen. Bei 6% Gold ist die Aluminiumfarbe noch vollständig erhalten, aber die Legirung ist ziemlich brüchig. Mit 10% Au wird die Farbe hell violettbraun; die Härte ist gestiegen, aber die Bearbeitungstemperatur muß recht hoch sein. Bei 15% Au erhält man ein sehr feinkörniges Metall, fast weiß, aber mit hellviolettem Schein. Bei 50% Au ist die Legirung schön violett, sehr weich und schwammig. Die Legirung mit 78% Gold ist hellrot bis violett und sehr brüchig, die mit 90% Au blaßviolett und die mit 94% Au hellroth. Eine Legirung aus 50% Au, 45% Cu und 5% Al hat Farbe und Glanz des 14-karätigen Goldes, wird aber leicht matt. Viel gebraucht wird die Silberlegirung mit 4 bis 8% Ag, weil sie Farbe und Glanz des reinen Silbers besitzt, härter als Aluminium, leicht polirbar und sehr haltbar ist. Nickellegirungen aus gleichen Theilen Nickel und Aluminium sind unbrauchbar, da sie stumpfgrau aussehen, porös und brüchig sind. Dagegen sind Nickel-Kupferlegirungen des Aluminiums sehr hart, feinkörnig und fest. Bei 24% Ni + 66% Cu + 10% Al erzielt man die Farbe des zehnkarätigen Goldes; die Legirung aus 33% Ni + 55% Cu + 12% Al sieht goldbraun und die aus $21\frac{1}{4}$% Ni + $72\frac{1}{2}$% Cu + $6\frac{1}{4}$%

---

1) Chem. Centralbl. 1892² S. 314.
2) Ebendas. 1898² S. 1197.
3) Chem. News 70. 1894 S. 70.

Al dunkelgoldbraun aus. — In den Goldlegirungen des Aluminiums haben C. T. Heycock und F. H. Neville verschiedene Aluminium-Goldverbindungen festgestellt, unter denen die von der Formel $AuAl_2$ prächtig purpurroth aussieht [1]). Sie schmilzt bei 1062°. Die weiße Verbindung Au_4Al zeigt dagegen den niedrigen Schmelzpunkt von 550°.

Wolfram-Nickellegirungen des Aluminiums hat R. J. Roman hergestellt (DRP. 82819) und unter dem Namen Romanium für Zwecke der Fahrradindustrie empfohlen [2]). Wolframsäure soll in einem Bade von Kryolith reducirt werden, worauf man soviel Aluminium zusetzt, daß davon 10% in Legirung mit Wolfram gelangen. Hierauf giebt man eine gesondert bereitete Nickel-Aluminiumlegirung und endlich noch soviel Aluminium zu, daß das fertige Metall davon 94 bis 95% enthält. Die weiteren Angaben sind unklar, doch scheint noch Wolfram und Kupfer hinzuzukommen. Die fertige Legirung soll D = 2·74 besitzen, leicht, beständig, fest, leicht bearbeitbar sein und stets blank bleiben. — Wolframlegirungen des Aluminiums hat L. Guillet hergestellt, indem er Wolframsäure mit einem Aluminiumüberschusse reducirte [3]). Es entstanden hierbei Legirungen zwischen AlW_{10} und Al_5W, die in Königswasser einen unlöslichen krystallisirten Rückstand von AlW_2 hinterließen. Außerdem wurden Krystalle von Al_4W und Al_3W erhalten. Diese krystallisirten Wolframide werden von concentrirten Säuren wenig angegriffen, dagegen durch siedendes Wasser zersetzt. — Eine Wolfram-Magnesiumlegirung des Aluminiums, welche bei großer Festigkeit und leichter Gießbarkeit nur D = 2·9 besitzt, hat die Usine de Partinium in Puteaux unter dem Namen Partinium in den Handel gebracht [4]).

L. Guillet hat sich auch mit Molybdän-Aluminiumlegirungen beschäftigt und dabei lamellenartige Krystalle Al_4Mo, fadenförmige Krystalle $AlMo$ und nierenförmig aggregirte Krystalle Al_7Mo gewonnen, die aber alle durch concentrirte Säuren angegriffen werden [5]).

1) Chem. News 80. 1899 p. 281.
2) Dingl. polyt. Journ. 204. 1897 S. 160.
3) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 462.
4) Ztschr. f. angew. Chemie 1901 S. 217.
5) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 525.

Ein sehr erhebliches Interesse besitzt die Magnesium-Aluminiumlegirung, welche unter dem Namen Magnalium von L. Mach hergestellt wurde. Vorbedingung ist die Verwendung reiner Metalle. Nach J. Klaudy[1] ist die Legirung bei 10 bis 30% Mg fest, aber leicht bearbeitbar, zwischen 2 und 10% Mg ausgezeichnet walz- und ziehbar. Man verwendet Legirungen mit 2 bis 5% Mg für Draht, mit 5 bis 8% Mg zum Auswalzen, mit 10 bis 15% Mg für Guß, mit 20 bis 30% Mg für Theilkreise an optischen Instrumenten und für Lager, mit mehr als 30% Mg zu Spiegeln. Das Guß-Magnalium (bis 15% Mg) ist nahezu silberweiß, sehr politurfähig und im chemischen Verhalten dem Aluminium gleich, jedoch leichter als dieses und von feinkörnigem Bruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 600 bis 700°; die specifische Wärme ist etwas größer als beim Aluminium. Das flüssige Metall ist dünn und füllt bei dunkler Rothgluth die Formen sehr gut aus. Der Guß ist dicht und fast porenfrei. Die Löthbarkeit gleicht der des Aluminiums, die Bearbeitbarkeit ist wie bei Messing und Rothguß. Nach der Aluminium- und Magnesium-Fabrik in Hemelingen ist die Magnesium-Aluminiumlegirung schwer oxydirbar, aber sehr spröde, so daß man sie gut pulvern kann (DRP. 103162)[2]. Daher soll sie für Herstellung von luftbeständigen Blitzlichtpulver verwendet werden. Offenbar ist hier ein andres Legirungsverhältniß als für Magnalium gewählt, nämlich eine sehr magnesiumreiche Legirung. Diese Legirung soll auch sehr geeignet sein, um Kupfer, Eisen, Nickel u. s. w. mit Magnesium und Aluminium gleichzeitig zu legiren, da sie sich leicht und ohne Gefahr der Entzündung in die flüssigen Metalle einrühren läßt (DRP. 112989). — Die Deutsche Magnalium-Gesellschaft in Berlin macht darauf aufmerksam, daß Aluminiummagnesiumlegirnngen mit 2 bis 10% Mg durch Walzen, Ziehen oder Pressen in eine mechanische Beschaffenheit gebracht werden, die Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen gestattet, während sie vorher eine solche nicht zuließ (DRP. 113935)[3]. Nach einmaligem Kaltwalzen erhitzt man die Legirung auf 400 bis 500° und walzt nach dem Erkalten abermals, welche Arbeit man nach Bedarf wiederholt.

1) Chem. Centralbl. 1901¹ S. 245.
2) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 574. — 24. 1900 S. 651.
3) Ebendas. 24. 1900 S. 906. — 25. 1901 S. 353.

Ganz ähnliche Erfolge wie durch das Walzen, erzielt man auch durch plötzliches Abkühlen des gegossenen Metalls (DRP. 119643). Das Magnalium ist auch als Letternmetall wichtig [1]. Nach Boudouard existiren zwei wohldefinirte Aluminium-Magnesiumverbindungen, nämlich $AlMg_2$ und $AlMg$ [2]. Eine Legirung aus gleichen Gewichtsmengen der beiden Metalle zerbricht leicht und ist bequem pulverisirbar, welche Eigenschaft durch Steigerung des Magnesiumgehalts wieder abgeschwächt wird. Der Schmelzpunkt des Magnaliums liegt je nach der Zusammensetzung zwischen 356 und 462°.

Kobalt.

Die gewöhnliche Erklärung des Namens „Kobalt" geht bekanntlich dahin, es sei in früheren Jahrhunderten damit ein Erz bezeichnet worden, aus dem man (etwa seines Aussehens wegen, wie beim Kupfernickel) versucht habe, Metalle (z. B. Kupfer) zu gewinnen, ohne daß dies gelungen sei. Darnach wäre Kobalt dasselbe wie Kobold und als bergmännisches Schimpfwort aufzufassen. Nach Berthelot ist dies jedoch eine unrichtige Meinung [3]. Im Lexicon Alchemiae Rulandi (Frankfurt 1612, S. 158) findet sich der Satz „cobatiorum fumus ist Kobolt"; unter cobatiorum fumus wird aber Arsenikdampf verstanden, und das Wort cobatiorum hält Berthelot für egyptisch-griechischen Ursprungs. In demselben Lexicon findet sich auch (S. 271) das Metall Kobalt annähernd richtig beschrieben (allerdings unter der alchemistischen Behauptung, es sei eine Art Schwefel), so daß die gewöhnliche Angabe, Brandt habe es zuerst 1742 hergestellt, ebenfalls nicht stimmt.

Ueber Kobaltoxydmineralien spricht sich H. Rößler aus [4]. Anknüpfend an die Thatsache, daß der Bedarf an Kobaltoxyd in der Thonwaarenindustrie im Wachsen begriffen ist, und daß schon längst nicht mehr die sächsischen Blaufarbenwerke den Weltbedarf zu decken vermögen, erinnert er zunächst an die Thatsache, daß nicht mehr ausschließlich die Arsenverbindungen des Kobalts als Rohmaterial dienen, sondern vielmehr die Haupt-

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1901 S. 217.
2) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 525.
3) Ann. Chim (6) 12. 1887 p. 143.
4) Dingl. polyt. Journ. 267. 1888 S. 518.

menge der Kobaltpräparate aus dem neukaledonischen braunen Manganeisenstein (mit je 2 % Co u. Ni) stammt. Endlich werden diejenigen Erze angeführt, die in Zukunft wohl noch der Kobaltgewinnung dienen könnten: ein schwarzes oxydisches Kupfererz aus der spanischen Provinz Leon, die meisten Braunsteine (0·1 bis 0·7 % Co), die mulmigen Eisenmanganerze von Imsbach am Donnersberg (mit 0·3 % Co u. 0·1 % Ni), viele kupferhaltige Schwefelkiese (z. B. die von Schmöllnitz, welche in Wittkowitz in Mähren auch auf Kobalt verarbeitet werden) u. s. w. — Die oben erwähnten neukaledonischen Kobalterze (Asbolan genannt), werden in den chemischen Fabriken der Maletra-Gesellschaft in Petit Querilly bei Rouen nach dem Verfahren von H. L. Herrenschmidt auf Kobalt verarbeitet[1]). Die feingemahlenen Erze werden mit einer Eisenvitriollösung durch einen Dampfstrahl verrührt, wobei Eisenoxyd sich ausscheidet, Mangan, Kobalt und Nickel als Sulfate in Lösung gehen. Die Lösung wird mit Schwefelnatrium versetzt, wodurch Kobalt und Nickel vollständig, Mangan theilweise abgeschieden werden. Die ausgewaschenen und abgepreßten Sulfüre vermischt man mit Eisenchloridlösung, wodurch Mangan in Lösung überführt wird. Den aus CoS und NiS bestehenden Rückstand röstet man in der Weise, daß die Sulfate entstehen, und diese laugt man aus dem gerösteten Material mit Wasser aus. Die Lauge wird mit Chlorcalcium versetzt; es scheidet sich Gyps ab, und die Chlorüre von Co u. Ni gehen in Lösung. Die Hälfte der Chlorürlösung fällt man mit Kalk, worauf man die ausgefällten Hydroxydule unter Wasser durch Chlor und Luft in Hydroxyde verwandelt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgelassen und die andere Hälfte der Chlorürlösnng auf die Hydroxyde gegossen, worauf man Dampf einbläst. Dabei wird Ni_2O_3 zum Oxydationsmittel für CoO, ein Umsatz, den man so formuliren kann: $Ni_2O_3 + 2CoCl_2 = 2NiCl_2 + Co_2O_3$. Das Nickel geht als Chlorür in Lösung, ein aequivalenter Betrag Co_2O_3 scheidet sich aus der Chlorürlösung ab. Wenn man den Oxydschlamm wiederholt mit neuer Chlorürlösung überschichtet und dämpft, erhält man schließlich als Rückstand ein nickelfreies Kobaltoxyd, das dann beliebig weiter verarbeitet werden kann. — Bei einem anderen Verfahren von H. L. Herrenschmidt

1) Berg- u. Hüttenw. Ztg. 51. 1892 S. 464.

(DRP. 68559) werden die kobalthaltigen Erze chlorürend oder oxydirend geröstet und dann ausgelaugt; die nur schwach saure Lauge aber wird mit Kupfercarbonat (oder Kupferoxyd) versetzt, wobei in der Kälte Eisenoxydul, in der Siedehitze Eisenoxyd und Kupferchlorür gefällt werden sollen: $FeSO_4 + CuCO_3 = FeO + CuSO_4 + CO_2$ oder $2FeCl_2 + 3CuCO_3 = Fe_2O_3 + CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + CO_2$ [1]) Die eisenfreie Lösung soll dann mit Carbonat oder Oxydul von Nickel oder Kobalt behufs Abscheidung des Kupfers versetzt werden: $CuSO_4 + CoO = CoSO_4 + CuO$. Das Filtrat würde in diesem Falle Kobaltnitrat oder (falls $CuCl_2$ zugegen war) Kobaltchlorür enthalten und wird durch Nickeloxyd, wie oben, zersetzt: $2CoSO_4 + Ni_2O_3 = 2NiSO_4 + Co_2O_3$. Aus dem Filtrate fällt man endlich das Nickel mit Kalk oder Alkali. — Eine andere Art der Verarbeitung von armen Kobalterzen rührt von W. Stahl her (DRP. 58147, 66265), und zwar gilt sie für Erze mit etwa 1% Co [2]). Die zerkleinerten Erze werden nach Einmischung von Sägemehl im Fortschauflungsröstofen abwechselnd oxydirend oder reducirend erhitzt, bis etwa vorhandenes Arsen verflüchtigt ist. Nunmehr werden die gerösteten Massen mit 10% Eisenkies (zink- und nickelfrei) und 15% Abfallsalz (95% NaCl) gemischt und chlorürend geröstet: $8FeS_2 + 5Co_3O_4 + 27O_2 + 30\,NaCl = 4Fe_2O_3 + 15CoCl_2 + 15Na_2SO_4 + SO_2$. Die gerösteten Massen werden mit schwach saurem Wasser ausgelaugt, wobei die Chlorverbindungen von Kobalt, Nickel, Kupfer uud Mangan in Lösung gehen, daneben auch (des sauren Wassers wegen) sehr kleine Eisenoxydmengen. In die Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, um das Kupfer zu fällen, worauf man das Filtrat mit Soda neutralisirt und mit Schwefelnatrium versetzt, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag enthält nur wenig Mangan, aber alles Kobalt, Nickel, Eisen und etwa noch rückständiges Kupfer. Es wird mit schwefliger und Essigsäure unter Erwärmung extrahirt, wobei hauptsächlich CoS ungelöst bleibt. Dieses Sulfür röstet man ab und erhält so (nach einer weiteren Reinigung) etwa 92 procentiges Oxyduloxyd Co_3O_4, welches ohne Weiteres für Blaufarbe verwendbar ist. — Endlich wären noch

1) Dingl. polyt. Journ. 296. 1895 S. 86.
2) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 52. 1893 S. 1.

die Verfahren von J. de Coppet (DRP. 64917) und von E. Sack (DRP. 72579) zu erwähnen. Bei dem ersten soll zunächst durch geeignete Röstung des beim Entfernen des Eisens auf trockenem Wege erhaltenen Steins und durch Ausziehen des Röstprodukts mit Säuren das Kupfer möglichst entfernt, der ungelöste Antheil aber (Oxyde des Kobalts, Nickels und teilweise Kupfers) ohne Schmelzung reducirt werden. Der hinterbleibende Metallschwamm soll mit kupfersalzreichen Laugen übergossen werden, wobei Kobalt als Salz in Lösung geht, während Kupfer abgeschieden wird. Ungelöst bleiben das Nickel und Kupfer des Schwamms; fügt man aber heiße Kupfersalzlösung hinzu, so geht auch Nickel in Lösung. Das Sack'sche Verfahren bezweckt die Entfernung von Salzen des Eisens, Mangans und Aluminiums aus Kobalt-Nickelsalzlösungen, die entkupfert sind. Man rührt nämlich eine berechnete Menge Bleisuperoxyd ein, wobei Mangan als Superoxyd ausgeschieden wird und dieses seinerseits das neutrale Eisensalz in unlösliches basisches Ferrisulfat verwandelt. Bedingung ist allerdings, daß mehr Mangan als Eisen und von Beiden nicht zu viel in der Lauge vorhanden war. Das Aluminium verhält sich wie das Eisen. Das Blei scheidet sich als Sulfat aus, soweit es am Umsatze betheiligt war.

Die galvanische Fällung von Kobalt ans seinen Salzlösungen beschreibt H. R. Warren[1]). Als elektrolytisches Bad benutzt man eine (in der Hitze hergestellte und filtrirte) Lösung von Kobaltchlorür mit genügend Seignettesalz. Der Gegenstand, auf welchen das Kobalt niedergeschlagen werden soll, bildet die negative Elektrode, während die Anode ein Zinkstab ist, der in einer porösen, mit Lösung von Kochsalz oder Salmiak gefüllten Zelle steht. Der Kobaltüberzug fällt glänzend und fest haftend aus; war gleichzeitig Nickelsalz zugegen, so ist er dunkler und dauerhafter. A. Watt macht darauf aufmerksam, daß sich Ammoniumkobaltosulfat zur Herstellung des elektrolytischen Bades eignet (28 bis 29 g des Doppelsalzes auf 1 l Wasser) und daß man mit schwachem Strome arbeiten kann (0·8 Amp. u. 2 Volts)[2]). Die Kobaltanode darf nicht zu groß sein. Der Ueberzug fällt weißer und weicher als bei Nickel aus.

1) Chem. News 59. 1889 p. 64.
2) Scientific American 62. 1890 p. 278.

Eigenschaften des Kobalts. Nach W. A. Tilden besitzt Kobalt bei 21° die Dichte 8·718 (bezogen auf Wasser von + 4°) und hat die specifische Wärme 0·10348 [1]). Ueber die Passivität des Kobalts hat E. St.-Edme Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daß reines Kobalt von Salpetersäure sofort angegriffen wird und auch angreifbar bleibt, wenn man es aus der Säure herausgenommen und der Luft ausgesetzt hat [2]). Will man passives Kobalt haben, so muß man es erst viele Stunden lang im Stickstoffstrome auf lebhafte Rothgluth erhitzt haben, so daß also offenbar eine Oberflächenschicht von Kobaltnitrid als Ursache der Passivität in Salpetersäure angesehen werden muß. Die gleiche Begründung der Passivität gilt auch für Eisen und Nickel, die aber größere Affinität zum Stickstoff besitzen und wahrscheinlich beim bloßen Eintauchen in die Säure sich mit Nitrid überziehen. Verdünnte Salpetersäure ist übrigens ohne Einwirkung auf Kobalt. — Nach H. Moissan und Ch. Moureu absorbirt bei möglichst niedriger Temperatur hergestellter Kobaltschwamm so reichlich Acetylen C_2H_2, daß er hierbei glühend wird und dadurch Polymerisation des Acetylens zu Benzol C_6H_6 und weiterhin Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff veranlaßt [3]). — Nach G. P. Baxter schließt Kobalt in Barren keinen Wasserstoff ein, während die Occlusion von Wasserstoff durch Kobaltschwamm sehr beträchtlich ist [4]). Am stärksten ist sie zwischen gewöhnlicher Temperatur und 400 bis 500°. Auch elektrolytisch gefälltes Kobalt enthielt reichliche Wasserstoffmengen.

Eine sehr interessante, aber noch nicht entschiedene Frage ist die nach dem Atomgewichte des Kobalts, namentlich unter Bezug auf das des Nickels (vergl. hierzu auch dieses Jahrb. 26. 1890 S. 293). G. Alibegoff und G. Krüß geben eine vollständige Zusammenstellung aller bis 1886 ausgeführten Bestimmungen des Kobaltatomgewichts; die angeführten Werthe schwanken zwischen 58·49 und 59·87 [5]). Die Bestimmungen von W. J. Russell (1863 und 1869) werden für die wahrscheinlichsten ge-

1) Chem. Centralbl. 1892 ² S. 406.
2) Compt. Rend. 109. 1889 p. 304.
3) Bull. Soc. Chim. (3) 15. 1896 p. 1296.
4) Chem. News. 80. 1899 p. 297.
5) Lieb. Ann. 232. 1886 S. 324.

halten; sie ergaben Co = 58·6 und Ni = 58·6, also für beide Metalle denselben Werth. Da dies im Widerspruche zu dem Grundgedanken des natürlichen Systems der Elemente stehen würde, so nahm C. Zimmermann Atomgewichtsbestimmungen beider Elemente auf, die für Kobalt 58·74 und für Nickel 58·56 (O = 15·96) oder Co = 58·89 und Ni = 58·705 (O = 16) ergaben. — Zu anderen Resultaten bezüglich des Kobalts gelangte C. Winkler[1]). Derselbe hatte in einer Platinschale Kobalt elektrolytisch niedergeschlagen und gewogen, dann aber das Kobalt zur Fällung von Silber aus Silbersulfatlösung benutzt und die Menge des gefällten Silbers ermittelt. Hieraus hatte sich für Ag = 107·66 unter Anbringung einer kleinen Correctur Co = 59·6356 und Co = 59·6164 berechnet, Werthe, die mit denen einer früheren Untersuchung genau übereinstimmten. In einer weiteren Versuchsreihe wurde ausgefälltes Kobalt durch überschüssige Jod-Jodkaliumlösung in lösliches Jodür verwandelt und die gebundene Jodmenge durch Rücktitration des noch frei vorhandenen Jods ermittelt. Hieraus folgt für H = 1 und J = 126·53 das Atomgewicht des Kobalts zu 59·3678 (und Ni = 58·755). H. Remmler benutzte die Eigenschaft des Kobalthydroxyds $Co(OH)_3$, sich langsam und allmählich in Ammoniak aufzulösen, um in den einzelnen Fractionen das Atomgewicht des Kobalts zu ermitteln und auf diesem Wege bei Uebereinstimmung der Einzelwerthe die Sicherheit zu gewinnen, daß das verwendete Material völlig homogen war[2]). Es ergaben sich bei 25 Fractionen für H = 1 Werthe, welche für Co zwischen 58·9 und 58·3 lagen, so daß Zweifel an der bisher angenommenen einheitlich elementaren Natur des Kobalts entstehen könnten. Aber W. Hempel und H. Thiele führten den Beweis, daß die Schwankungen bei den Remmler'schen Resultaten in Unsicherheit der angewendeten Methode zur Atomgewichtsbestimmung ihre Ursache hatten[3]). Trotzdem bleiben die Remmler'schen Werthe auffallend unter den Winkler'schen, und Hempel und Thiele unternahmen daher Neubestimmungen des Atomgewichts von Kobalt. Zunächst constatiren sie, daß es äußerst schwierig war, auf elektrolytischem Wege ein zweifellos reines Kobalt zu

1) Ztschr. f. anorgan. Chemie 4. 1893 S. 462; 8. 1895 S. 1, 291.
2) Ebendas. 2. 1892 S. 221.
3) Ebendas. 11. 1895 S. 73.

erhalten. Auch durch Reduction von Oxyden war es unmöglich, ein brauchbares Metall zu isoliren. Dagegen gelang es, allerdings auf sehr umständlichem und beschwerlichen Wege, ein reines Chlorür zu gewinnen, das zur Atomgewichtsbestimmung verwendet wurde. Für O = 15·96 (das falsche Lothar Meyer'sche Atomgewicht), Cl = 35·37 und Ag = 107·66 ergab sich — unter Innehaltung aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln und Anbringung aller Correcturen, bezogen auf luftleeren Raum — aus Wägung von

Oxydul und Metall	Co = 58·826
Metall und Chlorür	Co = 58·61
Metall und Chlorsilber . . .	Co = 58·765

Dieser letzte Werth dürfte der richtige sein; aber Hempel und Thiele machen selbst darauf aufmerksam, daß die Differenzen zwischen ihren und den Winkler'schen Werthen so groß sind, daß unbedingt auf einer Seite Versuchsfehler vorliegen müssen. — Die Untersuchungen von Th. W. Richards und G. B. Baxter bezwecken, das wahre Atomgewicht des Kobalts durch Ausführung möglichst verschiedenartiger Bestimmungsmethoden zu ermitteln [1]). Zuerst wurde Kobaltbromür analysirt, erhalten durch Erhitzen von Kobaltschwamm im Bromstrome, wobei das Salz wasserfrei in glänzenden grünen Krystallen sublimirt. Dieses Bromür ist in Wasser leicht löslich und wird weder in Wasser noch durch Sauerstoff in hohen Temperaturen merklich zersetzt. Aus seiner Analyse ergab sich Co = 58·99 für O = 16 oder Co = 58·55 für O = 15·88. Weitere Versuche suchten die Reinheit des angewendeten Bromürs festzustellen, bezüglich noch reinere Präparate zu liefern, mit denen auch andere Werthe erhalten wurden, nämlich Co = 59·021 bis 58·995, im Mittel 58·995, für O = 16. Das Bromür dürfte also keine einwandfreie Substanz zur Atomgewichtsermittlung des Kobalts sein. Es wurde deshalb die Arbeit mit dem Chlorür versucht, welches durch Glühen von reinem Purpureokobaltichlorid, zuletzt im Strome von HCl + N, bereitet wurde. Für Cl = 35·455 ergab sich Co = 59·044. Bei Reduction von Kobaltoxydul endlich wurde für O = 16 gefunden Co = 58·954. Für den richtigsten

1) Chem. News 77. 1898 p. 20, 30. — 79. 1899 p. 199, 208, 219. — 81. 1900 p. 112, 125, 139.

Werth halten Richards und Baxter Co = 58·995 für O = 16 oder rund 59. — Die bis jetzt ermittelten Werthe schwanken also zwischen 58·6 und 59·7. Nach H. Erdmann wäre Co = 58·8 der niedrigste mögliche Werth des Kobaltatomgewichts, während Clarke 58·55 und Landolt 58·56 anführt; diese Werthe gelten für H = 1 und O = 15·88[1]). In den bekannten Küster'schen Rechentafeln wird Co = 59 für O = 16 angenommen.

Eine Kobaltlegirung, die sich durch große Dehnbarkeit und Festigkeit (Zerreißungsfestigkeit bis 40 kg für 1 qmm) auszeichnen soll, hat G. Guillemin durch Verschmelzen von Kupfer mit Kobalt unter Zusatz von Holzkohle und Borsäure hergestellt[2]). Besonders empfehlenswerth soll eine rothe Legirung aus 48·3 % Kobalt und 50·4 % Kupfer sein (Rest: 1 % Ni und 0·4 % Fe). — Durch Arbeit im elektrischen Ofen erhielt H. Moissan ein Kobaltborid CoB in prismatischen, an feuchter Luft sehr unbeständigen Krystallen von D = 7·25 bei 18°, die magnetisch waren[3]). P. Lebeau hat ein entsprechendes Kobaltsilicid CoSi hergestellt, dessen prismatische, sehr glänzende Krystalle D = 6·3 bei 20° besitzen und sehr widerstandsfähig gegen chemische Einwirkungen sind, namentlich gegen Oxydation; ihre Härte ist aber nicht sehr groß[4]).

Oxyde des Kobalts. Ueber die wichtigsten Eigenschaften des Kobaltoxyduls hat C. Zimmermann einige Mittheilungen veröffentlicht, die insbesondere deswegen von Interesse waren, weil bis dahin in den Lehrbüchern nur unzulängliche Angaben gemacht wurden[5]). Hergestellt wird das reine CoO aus dem (später beschriebenen) reinen Co_3O_4 durch Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom bis zur Gewichtsconstanz. Es ist hellbraun, nicht magnetisch, völlig luftbeständig bei gewöhnlicher, dagegen unter Schwarzfärbung oxydabel bei höherer Temperatur. Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure lösen das Kobaltoxyd, ebenso Weinsäurelösung, während Oxalsäurelösung es in unlösliches Kobaltoxalat verwandelt. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf CoO, während Salmiak- und ebenso Rhodanammonlösung

1) Ztschr. f. angew. Chemie 14. 1901 S. 841.
2) Compt. Rend. 101. 1885 p. 433.
3) Ebendas. 122. 1896 p. 424.
4) Ebendas. 132. 1901 p. 556.
5) Lieb. Ann. 232. 1886 S. 339.

beim Erwärmen das Oxydul unter Ammoniakentwicklung mit tiefblauer, beim Erkalten rother Farbe lösen. Verdünnte Laugen sind wirkungslos, concentrirte warme Laugen lösen aber CoO mit tief blauer Farbe auf. — Ueber ein krystallinisches Kobalthydroxydul $Co(OH)_2$ berichtet A. de Schulten[1]). Kobaltchlorür $CoCl_2 + 6\,H_2O$ (10 g) wird in Wasser (60 ccm) gelöst und mit Aetzkali (250 g) versetzt, worauf man im Leuchtgasstrome erhitzt. Zuerst hat sich Hydroxydul abgeschieden, das sich aber dann wieder auflöst und eine tiefblaue Lösung liefert. Aus dieser scheiden sich bei langsamem Erkalten amorphe Flocken und ein krystallinisches, tief violettes Pulver des Hydroxyduls aus. Die krystallinische Form hat D = 3·597 bei 15°, ist luftbeständig, in kaltem Ammoniak nicht, in kalter Essigsäure wenig, in warmer concentrirter Natronlauge vollständig löslich. Die Löslichkeit des Hydroxyduls in concentrirter Lauge ist nach E. Donath zuerst von R. Fresenius in seiner qualitativen Analyse, dann wieder im Jahre 1880 von F. Reichel beschrieben worden, der sogar eine Trennung von Kobalt und Nickel darauf begründen wollte. Donath selbst hat dann weiter constatirt, daß die entstehende blaue Lösung wahrscheinlich $Co(OK)_2$ oder $Co(ONa)_2$ enthält, aber jedenfalls kein höheres Oxyd als CoO[2]). Beim Stehen in Luft scheidet die Lösung allerdings schwarze Blätter von Co_2O_3 ab und entfärbt sich hierbei; vielleicht bildet sich auch Co_3O_4. Die Kalilauge, die man verwendet, muß über 30 % KOH enthalten; Analoges gilt für Natronlauge. Man kann in Kobaltmineralien, die keine zweifelsfreie Kobaltperle geben, die Gegenwart des Kobalts leicht nachweisen, indem man etwas Mineralpulver in siedend heiße concentrirte Lauge einträgt: es tritt sofort intensiv blaue Färbung auf. Für Kobaltsalzlösungen verfährt man am besten so, daß man sie fast bis zum Sieden erhitzt und dann ein Stück festes Aetzalkali einwirft, so daß in Folge der Reactionswärme jetzt Sieden auftritt. Immerhin können hierbei noch ungelöst bleibende Flocken abgeschieden werden. Will man dies ganz vermeiden, so muß man glycerinhaltige Lauge verwenden. Die concentrirten Laugen sind selbst schwach iontisirt und liefern blaue, nicht iontisirte Kobaltverbin-

1) Compt. Rend. 109. 1889 p. 266.

2) Chem. Centralbl. 1893¹ S. 1007. — Ztschr. f. analyt. Chemie 40. 1901 S. 137.

dungen, während die stark iontisirten schwachen Laugen Fällung des rothen Hydroxyduls geben; Kobaltionten geben den Lösungen rothe Farbe.

Reines Kobaltoxyd erhält man nach S. P. L. Sörensen am besten aus reinem Chloropurpureochlorid (Darstellung siehe weiter hinten), welches man langsam in einer Porzellanschale zum Glühen erhitzt [1]). Es hinterbleibt eine blaue Masse, die man ein paar Mal mit concentrirter Salpetersäure zum Trocknen dampft. Der Rückstand wird über offener Flamme so lange erhitzt, bis keine Stickstoffoxyde mehr entweichen, wobei reines Oxyd hinterbleibt. — E. Hüttner hat Kobalthydroxyd dargestellt, indem er frisch gefälltes Kobalthydroxydul mit einer Lösung von überschwefelsaurem Kalium mehrere Stunden im Wasserbade erwärmte: $2Co(OH)_2 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2Co(OH)_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$ [2]). Jedoch wurden bei Verwendung verschiedener Mengen des Oxydationsmittels (Kaliumhypersulfat) auch verschieden zusammengesetzte Hydrate des Kobaltoxyds (nämlich $Co_2O_3 + 1\frac{1}{2}$ bis $3H_2O$) erhalten. Auch bei Oxydation des Hydroxyduls durch Chlor entstehen Hydroxyde mit wechselndem Wassergehalte; Hypochloride dagegen liefern höhere Oxyde als Co_2O_3. Bei Verwendung von Jod als indirectes Oxydationsmittel kann der Sauerstoffgehalt bis zu dem des Superoxyds CoO_2 steigen, durch Elektrolyse einer chlorkaliumhaltigen Kobaltsalzlösung gewinnt man Niederschläge von Co_2O_3, und was sich an der Anode ausscheidet, ist kein Superoxyd, sondern Oxyd. — Ebenfalls verschiedene Hydroxyde hatte W. N. Hartley durch Fällung von concentrirter Kobaltchloridlösung mit verschiedenen Mengen Barythydrat im Vacuum gewonnen; aber dies waren Oxyduloxydhydrate, nämlich ein grünes $Co_3O_4, 6H_2O$ und ein gelbes $Co_8O_9, 11H_2O$. Essigsäure schied aus diesen Hydroxyden Co_3O_4 ab [3]). — Mit der Reindarstellung von Kobaltoxyduloxyd hat sich C. Zimmermann beschäftigt [4]). Die Kobaltchlorürlösung (auch wohl eine Kobaltvitriollösung, der man viel Kochsalz zugesetzt hat) wird zunächst in der Kälte mit gefälltem, chemisch reinem Quecksilber-

1) Ztschr. f. anorgan. Chemie 5. 1894 S. 368.
2) Ebendas. 27. 1901 S. 81.
3) Chem. Centralbl. 1899² S. 1094.
4) Lieb. Ann. 232. 1886 S. 329.

oxyd versetzt, wobei alles Eisenoxyd ausgefällt wird, allmählich auch etwas basisches Kobaltsalz sich ausscheidet. Ist das letztere der Fall, was man an der Farbe des Niederschlages erkennt, so filtrirt man ab. Aus dem Filtrat wurde das Nickel nach Liebig's Methode durch Bromwasser und Cyankalium bei Gegenwart von freiem Alkali als Hydroxyd ausgeschieden. Der Niederschlag enthielt auch kleine Mengen Kobalt, aber das Filtrat war stets nickelfrei. Das Filtrat wurde dann mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand bis zur Zersetzung des Kobalticyankaliums erhitzt. Jetzt wurde mit Wasser aufgenommen und reichlich Kochsalz zur Lösung gegeben, worauf mit Quecksilberoxyd im Ueberschusse versetzt und gekocht wurde. Der anfangs entstandene röthliche Niederschlag von Hydroxydul geht in braunschwarzes $Co(OH)_3$ über. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen erhitzt man das Hydroxyd stark im Gebläse und erhält annähernd richtig zusammengesetztes Co_3O_4, welches frei von irgend welchen Verunreinigungen ist. Es werden auch noch andre Darstellungsmethoden angeführt, auf die hier nicht eingegangen werden kann. — Werden neutrale Kobaltsalzlösungen mit überschwefelsaurem Kalium lange gekocht, so fällt Oxydul-oxyd aus. Arbeitet man in gleicher Weise mit alkalischer Kobaltosalzlösung, so erhält man nach F. Mawrow einen schwarzen Niederschlag, der in der Hauptsache aus Hydroxyd $Co(OH)_3$ bestehen dürfte [1]). Die Kalilauge, die zu diesem Versuche verwendet wird, soll $D = 1{\cdot}18$ bis $1{\cdot}3$ besitzen; doch ist die Fällung des Kobalts niemals vollständig. — Nach Bayley liefert die Fällung einer Kobaltosalzlösung mit Hypochlorit- oder Hypobromitlösungen ein Oxyduloxyd von der Formel Co_3O_5. Kocht man dasselbe mit der Fällungsflüssigkeit oder mit Wasser, so entstehen nach G. Schröder Oxyde von der Formel Co_5O_8 und $Co_{12}O_{19}$, die man auch direct durch Versetzen der Kobaltsalzlösung erst mit Brom, dann mit Kalilauge ausfällen kann [2]). Verfährt man dagegen umgekehrt und giebt erst Lauge, dann Brom zu, so entsteht Kobaltoxyd Co_2O_3. Dem Oxyd wie dem Oxyduloxyd Co_3O_5 sollen lösliche Hydrate entsprechen. — Ganz ähnlich hatte auch A. Carnot festgestellt, daß alkalische

1) Ztschr. f. anorg. Chemie 24. 1900 S. 263. — 25. 1900 S. 196.
2) Chem. Centralbl. 1890¹ S. 931.

Wasserstoffsuperoxydlösung aus Kobaltsalzlösungen ein hellbraunes Oxyd Co_2O_3, alkalische Hypochloritlösung dagegen fast schwarzes $Co_{10}O_{16}$ ausfälle [1]). Aber er faßte den letzteren Niederschlag als Oxydsuperoxyd auf: $5 Co_2O_3, 2 CoO_2$. G. Vortmann setzte einer Kobaltvitriollösung erst Jodlösung, dann Natronlauge zu und erwärmte hierauf im Wasserbade [2]). Dabei entstand ein grünlich schwarzer Niederschlag, dessen Zusammensetzung sehr annähernd der eines Superoxyds CoO_2 entsprach. Bei analoger Verwendung von Brom wurde dagegen das Schröder'sche Oxyd Co_4O_8 erhalten. Uebrigens hat schon H. Rose ein Oxyd Co_3O_5 beschrieben, welches als $CoO, 2 CoO_2$ aufzufassen sei. Dasselbe zeigt säureartigen Charakter, denn verschmilzt man Kobaltoxyd mit Aetznatron, so erhält man nach G. Rousseau Krystalle eines Kaliumkobaltits $K_2O, 3 Co_3O_5 + 3 H_2O$ [3]). Auf trocknem Wege gelang es weiter, auch ein Barymkobaltit $BaO, 2 CoO_2$ (schwarze hexagonale Blätter von hohem Glanze) und BaO, CoO_2 (dicke, schwarze Prismen mit irisirender Oberfläche) herzustellen. Hierin ist also ein Säureanhydrid, das Kobaltdioxyd CoO_2 enthalten, von dem Rousseau große Beständigkeit bei 1100°, dagegen Neigung zum Zerfall in niedrigeren und höheren Temperaturen constatirte. Erhitzt man Kobaltoxyd mit Magnesia im elektrischen Ofen, so bildet sich nach E. Dufau das Magnesiumkobaltit MgO, CoO_2, welches ein krystallinisches Pulver mit $D = 5{\cdot}06$ bei 20° bildet und granatroth durchsichtig oder undurchsichtig mit metallischem Glanze erscheint [4]). Von Säuren und Ammoniak wird es angegriffen und gelöst oder zersetzt. Mit den alkalischen Erden ließen sich keine bei den hohen Temperaturen des elektrischen Ofens beständige Kobaltite erzielen. Von A. H. Mac Connell und E. S. Hanes wird ferner die Existenz eines Kaliumkobaltits K_2O, CoO_2 behauptet, dessen Lösungen grün und ziemlich beständig sein sollen [5]). Das reine Kobaltsuperoxyd CoO_2 scheint noch nicht dargestellt worden zu sein, wenigstens giebt auch Vortmann (siehe oben) zu, daß sein Präparat der Formel

1) Compt. Rend. 108. 1889 p. 610.
2) Berl. Ber. 24. 1891 S. 2744.
3) Compt. Rend. 109. 1889 p. 64.
4) Ebendas. 123. 1896 p. 239. — Ann. Chim. (4) 12. 1897 p. 280. 5) Chem. Centralbl. 1897[1] S. 795.

CoO_2 nur annähernd entspricht. Nach Th. Bayley scheint das Superoxyd bei Fällung in gewöhnlicher Temperatur, wie schon erwähnt, die Zusammensetzung Co_3O_5 zu besitzen, dagegen bei 100° sauerstoffärmer zu werden, nämlich vielleicht in $C_{10}O_{16}$ (vgl. Carnot's Angaben) überzugehen [1]). Immerhin sind durch die Untersuchungen über das Kobaltsuperoxyd die Analogien zwischen Mangan und Kobalt erheblich vermehrt worden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Oxyde u. Säuren d. Mangans.	Oxyde u. Säuren d. Kobalts.
MnO Oxydul	CoO Oxydul
Mn_3O_4 Oxyduloxyd . . .	Co_3O_4, Co_8O_9 Oxyduloxyd
Mn_2O_3 Oxyd	Co_2O_3 Oxyd
MnO_2 Superoxyd . . .	(CoO_2) Superoxyd
H_2MnO_3 Manganige Säure	H_2CoO_3 Kobaltige Säure.

Zur Mangan- und Uebermangansäure fehlen allerdings beim Kobalt die entsprechenden Verbindungen.

Die Verwendung des Kobaltoxyds zur Erzeugung von Kobaltblau auf Hartporzellan ist die älteste Verwerthung eines Kobaltpräparates. Einige Mittheilungen über das Scharffeuerblau von Sèvres rühren von Th. Lauth [2]), andre über das Kobaltblau der Chinesen von Th. J. Bowler [3]) her, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Kobaltosalze. Die Löslichkeit des Kobaltchlorürs bestimmte R. Engel zu 43·3 Gewthl. (auf wasserfreies Salz berechnet) für 100 Gewthl. Wasser von 0° [4]). Leitet man Chlorwasserstoff über Krystalle von $CoCl_2 + 6H_2O$, so zerlaufen dieselben zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die man als ein Chlorhydrat ansehen muß, aus der aber selbst bei — 40° keine feste Ausscheidung zu erhalten war. Die nicht zerlaufenen Krystalle werden ebenfalls blau und entsprechen dann der Zusammensetzung $CoCl_2 + 2H_2O$. Auch die Auflösungen von Kobaltchlorür in Salzsäure von verschiedener Concentration scheinen ein Chlorhydrat zu enthalten, und P. Sabatier glaubt dasselbe als

1) Chem. News 82. 1900 p. 179.
2) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 49. 1888 p. 425.
3) Chem. News 58. 1888 p. 100.
4) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 50. 1888 p. 98. — Compt. Rend. 107. 1888 p. 42, 178.

blaßblaue krystallinische Ausscheidung isolirt zu haben, während Engel dieselbe nur für ein Hydrat hält. Nach Engel besteht die Ursache dafür, daß die rosafarbige Kobaltchlorürlösung durch Chlorwasserstoff blau gefärbt wird, eben in der Bildung eines Chlorhydrats, während die Blaufärbung beim Eintrocknen der Chlorürlösung auf Papier von einer Einwirkung des Papiers selbst herrühren soll: auf unglasirtem Porzellan findet nämlich der Farbenwechsel nicht statt [1]). Wyrouboff glaubt dagegen den Farbenwechsel auf Bildung eines niedrigeren Hydrats zurückführen zu sollen, und diese Ansicht theilt auch Le Chatelier, insbesondre in Bezug auf die Einwirkung der Salzsäure in Kobaltchlorürlösung, in der er eine Chlorhydratbildung für unmöglich hält. Nach Engel existiren drei Hydrate des Kobaltchlorürs: $CoCl_2 + H_2O$ lichtviolett, $CoCl_2 + 2H_2O$ rosa mit Stich ins Violette und $CoCl_2 + 6H_2O$ tiefroth. Es fehlt also ein Hydrat von der tief indigblauen Farbe, die bei Kobaltchlorürlösungen beobachtet wird. Das noch am ähnlichsten gefärbte Hydrat $CoCl_2 + H_2O$ erhält man übrigens aus dem mit $6H_2O$ durch Lösen des letzteren in absolutem Alkohol und Eindampfen bei 100°. Ditte constatirt, daß man blaß blaues, krystallinisches, wasserfreies Kobaltchlorür durch gleichzeitige Einwirkung von Wärme und Chlorwasserstoff aus den Hydraten abscheiden kann, dagegen nicht bei 0°, obschon auch in diesem Falle Blaufarbe auftritt. Daher muß man doch die Bildung von Chlorhydrat annehmen, welches die Formel $CoCl_2, HCl + 3H_2O$ besitzen soll, falls man gasförmigen Chlorwasserstoff eingeleitet hat. Nach A. Potilitzine schmilzt $CoCl_2 + 6H_2O$ bei ungefähr 54° im Krystallwasser, wobei eine blaue Flüssigkeit entsteht. Gleichzeitig entweicht aber auch Wasser, so daß der Farbenwechsel wohl auf Entwässerung beruht. Aehnlich wirken, jedoch schon in niedrigerer Temperatur, Entwässerungsmittel, wie Chlorwasserstoff, Alkohol u. s. w., die daher auch schon in niedrigeren Temperaturen die Blaufärbung bewirken. Je verdünnter die Lösung war, desto mehr muß man vom Entwässerungsmittel hinzufügen oder desto höher muß man die Temperatur steigern. Das Hydrat $CoCl_2 + 2H_2O$ dissociirt im trocknen Zustande erst bei 90 bis 95°, in der Lösung aber viel leichter. Nach A. Etard

1) Bull. Soc. Chim. (3) 6. 1891 p. 3, 239, 264.

giebt Kobaltjodür bis etwa 20° eine granatrothe, von 20 bis 35° eine olivengrüne und über 35° eine dunkelchromgrüne Lösung, was auf Bildung verschiedener Hydrate zurückzuführen wäre [1]). Das Hydrat mit $6H_2O$ giebt die rothe, das mit 4 die chromgrüne Lösung; olivengrün entsteht als Mischfarbe aus den Farben beider Hydrate. Erst über 320° erscheint die blaue Farbe. Beim Kobaltchlorür liegen die Verhältnisse ganz ähnlich: bis 25° existirt das Hydrat mit $6H_2O$, welches die Lösung roth färbt; von 50° ab haben wir $CoCl_2 + 2H_2O$ von blauer Farbe. Zwischen 25 und 50° tritt als Mischfarbe violett auf. — Wenn auch einige von den angeführten Thatsachen nicht so ohne Weiteres damit übereinstimmen, so ist doch wohl als wesentlich die schon oben angeführte Regel zu betrachten, daß in die Ionen zerlegte Kobaltsalze in Lösung roth, nicht ionitisirte blau gefärbt erscheinen. — Nach W. Stortenbecker existiren übrigens 5 verschiedene Hydrate des Kobaltchlorürs, nämlich außer den schon angeführten drei noch $CoCl_2 + 4H_2O$ in einer α-Modifikation, wahrscheinlich violett, und β-Form, wahrscheinlich violettroth. Jedoch kommen diese beiden Hydrate nur in Mischkrystallen vor, z. B. als $CoCl_2, 4H_2O + MnCl_2, 4H_2O$, ein violettes Salz [2]). Auch ein rothes Salz $CoCl_2, 6H_2O + MnCl_2, 6H_2O$ ist bekannt und zeichnet sich durch Hygroskopität aus.

Ueber Kobaltjodür hat J. Wolschakoff gearbeitet [3]). Es giebt Hydrate desselben mit 2, 4, 6 und 9 Mol. Krystallwasser, von denen die beiden zuerst genannten schon bekannt waren. Das Salz $CoJ_2 + 6H_2O$ bildet rothe Krystalle, die sich bei 27° zerlegen, während $CoJ_2 + 9H_2O$ dünne hellrothe rhombische Tafeln zeigt, die schon bei 6·4° in das Hydrat mit $6H_2O$ übergehen und sehr hygroskopisch sind. — Kobaltfluorid CoF_2 hat C. Poulenc hergestellt, indem er Kobaltchlorür mit Fluorammon umsetzte [4]). Es bildet ein amorphes rosafarbiges Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Erhitzt man es im Fluorwasserstoffstrom auf 1200 bis 1300°, so schmilzt es und erstarrt dann zu einer rubinroth durchscheinenden Masse mit kry-

1) Compt. Rend. 113. 1891 p. 699.
2) Ztschr. f. physik. Chemie 16. 1895 S. 250.
3) Chem. Centralbl. 1898² S. 660.
4) Compt. Rend. 114. 1892 p. 746, 1426.

stallinischem Bruche. Bei 1400° verflüchtigt es sich im Strome von HF außerordentlich langsam und setzt sich dann in kleinen rothen Prismen ab, die D = 4·43 besitzen und in Wasser wenig löslich sind. — Erhitzt man Kobaltchlorür mit Fluorwasserstoff-fluorkalium im Platintiegel erst auf 220° und dann sehr langsam weiter bis zur Schmelzung (750°), so erhält man eine Schmelze, aus der nach Auskochen mit Alkohol schön granatrothe Blätter von Kaliumkobaltofluorid übrig bleiben. Das Salz ist in Wasser nur sehr wenig, in Fluß-, Salz- und Salpetersäure leicht löslich, besitzt D = 3·22 und hinterläßt beim Erhitzen in Luft krystallisirtes Kobaltoxyd.

Das Kobaltnitrat in wässriger Lösung wird von J. Antal als Gegengift bei Cyanvergiftungen empfohlen (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 343)[1]. Es sollen 20 bis 30 ccm einer 1/2 procentigen Lösung unter die Haut gespritzt, auch einige Gläser voll dieser Lösung getrunken werden. Die Wechselwirkung soll z. B. für Cyankalium durch folgende Gleichungen ausgedrückt sein: (1) $Co(NO_3)_2 + 2KCN = Co(CN)_2 + 2KNO_3$ und (2) $Co(NO_3)_2 + 6KCN = K_4Co(CN)_6 + 2KNO_3$, endlich (3) $2K_4Co(CN)_6 + O + H_2O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH$. Das Kobaltcyanür, wie das Kobaltikaliumcyanid sind unlösliche und nicht giftige Verbindungen. — Ein Ammoniumkobaltosulfat $2(NH_4)_2SO_4$, $3CoSO_4$ beschreiben Ch. Lepierre und Lachaud, die das Salz durch Verschmelzen von Kobaltsulfat mit starkem Ueberschuß von saurem Ammoniumsulfat, in carmoisinrothen regulären Krystallen erhalten haben[2]. Erhitzt man jedoch die Schmelze zu lange, so bekommt man octaëdrische Krystalle von wasserfreiem Kobaltvitriol. — Ammoniakverbindungen des Kobaltoarsenats hat O. Ducru gewonnen, und zwar durch Fällung einer ammoniakalischen Kobaltsalzlösung, die reich an Ammonsalzen war, mit Arsensäure oder löslichen Arsenaten[3]. Die Fällung ist gallertartig und von violettblauer Farbe. Beim Erhitzen des Niederschlags im Wasserbade wird er krystallinisch und dunkelroth. Die Formeln der Verbindungen passen auf $Co_3(AsO_4)_2 + xNH_3 + (8 - x)H_2O$, worin x gleich 0 bis 3 ist und Wasser und Ammoniak sich gegenseitig ersetzen können.

1) Chem. Centralbl. 1894² S. 620.
2) Compt. Rend. 115. 1892 p. 115.
3) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 975.

Die beiden Grenzverbindungen sind $Co_3(AsO_4)_2 + 3NH_3 + 5H_2O$ und $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$. — Das Kobaltoorthosilicat Co_2SiO_4 erhielt L. Bourgeois durch Verschmelzen von Kobaltoxydul, Kobaltchlorür und einem starken Ueberschuß an amorphem Siliciumdioxyd bei lebhafter Rothgluth [1]). Die überschüssige Kieselsäure wird durch Digestion mit Natronlauge weggelöst; das Silicat bleibt als schön violettes krystallinisches Pulver mit D = 4·63 zurück.

Eigenthümliche Farbenreactionen der Kobaltosalze beschreibt H. Ditz [2]). Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit der Hälfte ihres Volumens an reinem Glycerin und schichtet dann einige Tropfen Ammoniak auf die Mischung, so färbt sich die Ammoniakschicht intensiv gelb. Nach T. T. Marell (1877) entsteht eine tiefblaue Lösung, wenn man eine alkoholische Rhodanammonlösung mit einigen Tropfen Kobaltsolution versetzt. R. Grassini führt die gleiche Reaction so aus, daß er zur verdünnten Kobaltchlorürlösung eine Lösung von Rhodankalium zugiebt und dann Alkohol überschichtet, der sich alsbald himmelblau färbt [3]). Durch Vermischen und Wasserzusatz verschwindet nach Ditz die Blaufärbung wieder. Die Erklärung des Versuchs wird darin gesucht, daß zunächst der Zusatz von Rhodankalium die Bildung des weniger dissociirten oder intensiver gefärbten Kobaltrhodanürs veranlaßt, der Alkohol aber als nur schwach dissociirend wirkendes Agens die Bildung von nicht dissociirtem Kobaltsalz begünstigt, dessen Farbe blau ist. Hat man äußerst verdünnte Kobaltsalzlösung, so bleibt der Alkohol ohne Einwirkung; schichtet man aber über das Kobaltsalz-Rhodankaliumgemisch in alkoholischer Lösung etwas Aether, so entsteht an der Trennungsschicht ein blauer Ring, und beim Umschütteln wird die ganze Flüssigkeit deutlich blau (Nickelsalze wirken nicht störend). Der Aether setzt ebenfalls die Dissociation des Kobaltrhodanürs herab. Statt des Alkohols läßt sich auch Aceton verwenden, das aber noch energischer wirkt. Kobaltchlorür ist in 96 procentigem Alkohol mit blauer Farbe löslich, die auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in Roth umschlägt, durch Aetherzusatz aber wieder hervorgerufen wird.

1) Compt. Rend. 108. 1889 p. 1177.
2) Chem. Ztg. 25. 1900 S. 109.
3) Chem. Centralbl. 1900² S. 821.

Kobaltsulfür. Auf die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Kobaltsalze sind nach H. Baubigny von Einfluß: die Concentration der Lösung, die Art der Säure im Salze, die quantitativen Verhältnisse zwischen Metall und Säure im Salze, das Verhältniß zwischen freier Säure und Wasser in der Lösung, der Sättigungsgrad durch H_2S, die Temperatur und die Dauer der Arbeit [1]). Wird neutrale Kobaltvitriollösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und hierauf in Röhren eingeschmolzen, so scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Tage Kryställchen von CoS aus. Schwache Ansäuerung mit Essigsäure ändert das Ergebniß nicht, während reine Essigsäure die Fällung verhindert. Erhitzt man die Röhre aber auf 100°, so erfolgt die Fällung von CoS aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung bedeutend schneller. Nach Terreil wird die Fällung des Kobaltsulfürs durch Schwefelwasserstoff nicht nur durch Alkalisalze organischer Säuren, sondern auch durch neutrale oder saure Sulfate der Alkalien, durch Natriumhyposulfit und Alkaliphosphate und -pyrophosphate begünstigt, wobei man sogar schwach mit Schwefelsäure ansäuern kann [2]). Ein Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu einer neutralen Kobaltsalzlösung bewirkt zunächst Blaufärbung und dann beim Kochen Fällung von CoS. Dampft man ein und erhitzt den Rückstand auf 100 bis 120°, so wird alles Kobalt in Sulfür übergeführt. A. Villiers hat gefunden, daß alles Kobalt als Sulfür durch H_2S niedergeschlagen wird, wenn man die Kobaltsalzlösung zunächst mit Weinsäure, dann mit einem Ueberschusse von Natronlauge versetzt hatte [3]). Nickel würde bei gleicher Behandlung im entstehenden Alkalisulfid gelöst bleiben; bei Kobalt-Nickeltrennungen nach dieser Methode müßte man allerdings die Lufteinwirkung vermeiden, da diese Kobalt wieder in Lösung bringen würde. Kobaltsulfür ist in Schwefelammon, in dem man sehr viel Schwefel gelöst hat, ein wenig löslich; ebenso, wie Chesneau nachgewiesen hat, in einem großen Ueberschusse eines sehr schwefelreichen Natriumpolysulfids [4]). In dieser Lösung ist aber nicht mehr CoS, sondern vielmehr ein Supersulfid Co_2S_7 ent-

---

1) Compt. Rend. 105. 1887 p. 751, 806.
2) Bull. Soc. Chim. (3) 6. 1891 p. 913.
3) Compt. Rend. 119. 1894 p. 1208, 1265.
4) Ebendas. 123. 1896 p. 1068.

halten. Endlich hat W. Herz darauf aufmerksam gemacht, daß Kobaltsulfür keineswegs, wie immer angenommen wird, in verdünnter Salzsäure völlig unlöslich ist [1]). Schon eine Salzsäure, die in 100 ccm ungefähr 2 g HCl enthält, entwickelt mit frischgefälltem Kobaltsulfür Schwefelwasserstoff und nimmt eine röthliche Farbe an. Wird der Niederschlag allerdings abgesaugt, so wird die Einwirkung viel schwächer, und wenn man ihn in Luft getrocknet hat, so hört sie ganz auf. Trotzdem geht Kobalt in Lösung, weil ein Theil des CoS zu $CoSO_4$ verwandelt wurde. Das in Salzsäure unlösliche Sulfür ist vielleicht ein Polymeres von CoS. Darnach wäre also die Thatsache, daß Kobalt aus schwachsauren Lösungen durch H_2S nicht gefällt wird, mit der Löslichkeit des Sulfürs in verdünnten Säuren zu erklären. Befriedigend ist diese Annahme nicht, denn immerhin bleibt CoS doch recht schwer löslich in schwacher Säure.

Kobaltisalze. Es sei zunächst über Versuche zur Oxydation von Kobaltisalzen berichtet, die zum Theil auch darauf gerichtet sind, einfache Kobaltisalze zu erhalten, während bekanntlich im allgemeinen nur Kobaltidoppelverbindungen für beständig gelten können. — Tropft man eine Kobaltosalzlösung in eine Lösung von Kaliumbicarbonat, so erhält man nach A. Job eine klare Flüssigkeit von Rosafarbe [2]). Setzt man nun etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser zu, so färbt sich die Lösung grün, und es läßt sich nachweisen, daß das Kobalt in dieser grünen Lösung als Oxydsalz vorhanden ist. Die Reactionsgleichung wäre: $2Co(HCO_3)_2 + 2H_2O_2 = Co_2(OH)_4(HCO_3)_2$; das Salz $Co(OH)_2(HCO_3)$ wäre allerdings von sehr eigenthümlicher Beschaffenheit, nämlich gleichzeitig basisch und sauer. — Nach W. Manchot und J. Herzog nimmt eine Lösung von Kobaltocyanid in Cyankaliumlösung aus der Luft reichlich Sauerstoff auf und geht dabei nach gewöhnlicher Annahme in Kobaltikaliumcyanid über: $8KCN + 2Co(CN)_2 + H_2O + O = 2KOH + 2K_3Co(CN)_6$ [3]). Durch genaue Versuche wurde aber festgestellt, daß die Sauerstoffabsorption doppelt so groß ist, als die Gleichung verlangt. Die Erklärung hierfür ist die folgende. Kobaltocyankalium, die Ausgangssubstanz, entwickelt in Lösung Wasserstoff

1) Ztschr. für anorgan. Chemie 27. 1901 S. 390.
2) Compt. Rend. 127. 1898 p. 100.
3) Berl. Ber. 33. 1900 S. 1742.

und dieser oxydirt sich zu Wasserstoffsuperoxyd, welches sich in der Flüssigkeit leicht nachweisen läßt. Dieses wird oxydirend auf die Kobaltoverbindung wirken. Andrerseits würde nascirender Wasserstoff das Kobalticyankalium leicht reduciren. Es wird also in der Lösung ein Gleichgewichtszustand eintreten müssen, in dem Kobalto- und Kobaltisalz neben einander vorhanden sind. — Ueber Kobalticyanide im allgemeinen haben E. H. Miller und J. A. Matthews gearbeitet[1]). Sie gingen vom Kaliumkobalticyanid aus, dessen halb normale Lösung sie mit halb normalen Lösungen der Salze aller Metalle versetzten. Dabei erhielten sie fast stets normale Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure $H_3Co(CN)_6$, welche in der Originalabhandlung tabellarisch angeordnet mit ihren Eigenschaften aufgeführt werden. Im allgemeinen sind die Kobalticyanide in Wasser und Säuren unlöslich, werden aber durch Säuren zersetzt. Das Bleisalz ist in Wasser und Salpetersäure löslich. Die Fällung von Ferrikobalticyanid wird durch die Gegenwart von Ammonsulfat verhindert. J. A. Matthews hat insbesondre noch das Wismuthkobalticyanid untersucht, das erst weiß, dann grünlich erscheint, beim Trocknen (165°) blau und dann beim Liegen in Luft rosenroth wird[2]). — Aus dem Kaliumkobalticyanid haben C. L. Jackson und A. M. Comey durch Kochen mit starker Salpetersäure ein zweifach saures Kaliumsalz der Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure dargestellt[3]). Das Salz hat die Formel $KH_2Co_3(CN)_{11} + H_2O$ und giebt bei 60° in Wasser eine sauer reagirende rothe Lösung. Die zugehörige freie Säure $H_3Co_3(CN)_{11}$ scheint sich zwar aus der Kobalticyanwasserstoffsäure gewinnen zu lassen, ist aber äußerst unbeständig. Dagegen will E. Fleurent bei Einwirkung von Salpetersäure auf $K_3Co(CN)_6$ neben andern Reactionsprodukten auch ein Nitrokobalticyanid erhalten haben, dessen Zusammensetzung er aber nicht ermittelt hat[4]).

Das Natriumkobaltinitrit $Na_3Co(NO_2)_6 + xH_2O$, ein Salz der unbeständigen Kobaltinitrowasserstoffsäure $H_3Co(NO_2)_6$ ist löslich im Wasser und daher als ausgezeichnetes Reagens auf Kalium (auch Rubidium und Caesium) verwendbar, aus dessen

1) Chem. News. 81. 1900 p. 280.
2) Chem. Ztg. 24. 1900 Rep. S. 181.
3) Berl. Ber. 29. 1896 S. 1020.
4) Compt. Rend. 125. 1897 p. 537.

Salzlösungen es das unlösliche Kaliumkobaltinitrit niederschlägt. Dabei ist es nach H. Erdmann ein weit empfindlicheres Reagens auf Kalium als Platinchloridlösung, denn 1 g Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 löst sich in 89, dagegen 1 g Kaliumkobaltinitrit $K_3Co(NO_2)_3 + 1\,^1/_2H_2O$ erst in 1120 g Wasser von gewöhnlicher Temperatur [1]). Der Weinstein, den man ebenfalls zum Kaliumnachweis ausfällt, löst sich nach F. P. Treadwell bei 10° pro 1 g in 237 g Wasser, so daß also jedenfalls das ausgezeichnetste von den 3 Reagentien auf Kalium das Natriumkobaltinitrit bleibt. Das Reagens stellt man sich nach Erdmann her, indem man kryst. Kobaltonitrat (30 g) in Wasser (60 ccm) löst und eine Lösung von Natriumnitrit (50 g) in Wasser (100 ccm), sodann noch Eisessig (10 ccm) hinzufügt. Man läßt hierauf 12 Stunden stehen und filtrirt dann von etwa ausgeschiedenen kleinen Mengen Kaliumkobaltinitrit ab, worauf man eine dunkelrothbraune Lösung hat, die zum Gebrauche noch entsprechend verdünnt werden muß. Nach E. Biilmann stellt man sich jedoch besser das feste Salz her, indem man aus der (etwas anders bereiteten) Lösung des Natriumkobaltinitrits dieses durch Alkohol niederschlägt [2]). Es bildet ein kaum krystallinisches und nicht hygroskopisches Pulver von der Farbe eines dunklen Chromgelbs (etwas braunstichig) und löst sich leicht in Wasser auf. Die Lösung ist leider nicht beständig, sondern zersetzt sich, wenn sie einige Tage steht, schneller beim Kochen. Zum Kaliumnachweis nimmt man daher am besten stets 0·3 bis 0·5 g des festen Salzes auf 2 bis 3 ccm kaltes Wasser, fügt die so entstehende 15 bis 25 procentige Lösung in der Kälte zur Flüssigkeit, die auf Kalium geprüft werden soll und befördert, wenn nöthig, die Fällung durch Schütteln. Die Reaction erfolgt nur bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren, Alkalien und Phosphaten; ebenso dürfen nicht größere Mengen von Carbonaten, Kalk- und Magnesiasalzen zugegen sein.

Ueber Ammoniumkobaltimolybdate berichtet A. Carnot, die man durch Wechselwirkung von Purpureokobaltichlorid mit Ammoniummolybdat bei Gegenwart von freier Essigsäure erhält [3]). Der entstehende Niederschlag ist pfirsichblütroth

1) Erdmann, Anorgan. Chemie 1898 S. 630.
2) Ztschr. f. analyt. Chemie 39. 1900 S. 284.
3) Compt. Rend. 109. 1889 p. 109, 147.

und entspricht der Formel $Co_2O_3, 5NH_3, 7MoO_3 + 3H_2O$. Beim Erhitzen zersetzt er sich und wird in $2CoO, 7MoO_3$ verwandelt, das in der Kälte Lilafarbe besitzt. Man kann die Bildung dieses Niederschlags zur Trennung von Kobalt und Nickel verwenden. Die ammoniakalische Lösung der Salze wird mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und so lange erhitzt, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr stattfindet, worauf man mit Essigsäure ansäuert und mit molybdänsaurem Ammon das Kobalt ausfällt. Man decantirt vom Niederschlag und kocht die nickelhaltige Flüssigkeit so lange mit Lauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wobei Nickelhydroxydul ausfällt. Aehnliche Verbindungen des Kobalts sind $Co_2O_3, 5NH_3, 10WO_3 + 9H_2O$ und $Co_2O_3, 5NH_3, 5VO_5 + 9H_2O$, auf deren Besprechung hier nicht eingegangen werden soll.

Durch F. Kehrmann wurde ein Kaliumkobaltioxalat $K_3Co(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ hergestellt, das eine grüne krystallinische Masse oder fast schwarze, prachtvoll ausgebildete, wohl monokline Krystalle bildet [1]). Letztere zeigen in dünnen Lamellen prächtigen Dichroismus (dunkelblau und smaragdgrün). Das Salz ist ziemlich luftbeständig, in Wasser löslich, darf jedoch in Lösung nicht gekocht werden, da es sich dann unter Kohlensäureentwicklung in Oxydulsalz umwandelt. Laugen fällen aus der Lösung braunes Hydroxyd. Auch ein in Pyramidentetraëdern krystallisirendes, lösliches Salz $K_3Na_3Co_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ und ein schwer lösliches Baryumkobaltioxalat hat S. P. L. Sörensen, jedoch in etwas andrer Art, hergestellt und beschrieben [2]). Uebrigens soll man auch das einfache Kobaltioxalat im krystallinischen Zustande gewinnen können, wenn man Kobaltihydroxyd mit einer concentrirten Oxalsäurelösung auflöst und die smaragdgrüne Lösung im Vacuum verdampft [3]). Das Salz ist lichtempfindlich, indem es sich zu Kobaltooxalat und Kohlensäure zersetzt: $Co_2(C_2O_4)_3 = 2CoC_2O_4 + 2CO_2$.

Kobaltiammoniakverbindungen. Werden ammoniakalische Kobaltosalzlösungen oxydirenden Einwirkungen ausgesetzt, so entstehen die Kobaltiammoniakverbindungen. Nach W. Ostwald würden z. B. die entsprechenden Chloride der

1) Berl. Ber. 19. 1886 S. 3101.
2) Ztschr. f. anorgan. Chemie 11. 1895 S. 1.
3) Chem. Ztg. 24. 1900 Rep. S. 372.

Formel $CoCl_3, nNH_3$ angehören, worin $n = 3, 4, 5$ oder 6 sein könnte[1]). Diese Salze sind sehr beständig, geben nicht die gewöhnlichen Kobalt-, sondern neue und eigenthümliche Reactionen und sind mithin keineswegs schlechtweg Kobaltisalze. Da auch die Anionten dieser Salze nicht immer die ihnen zukommenden Reactionen zeigen, so muß man in ihnen sowohl complexe Kationten wie complexe Anionten annehmen. Einen Ueberblick über die außerordentlich zahlreichen Verbindungen dieser Art gewinnt man, wenn man das Kobaltatom in ihnen als neunwerthig ansieht. Dann lassen sich immer derart Formeln aufstellen, daß die nicht dissociirbaren Anionten unmittelbar mit dem Kobalt verbunden erscheinen, während die dissociirbaren durch Ammoniak, das man als $N^{V}H_3$ ansieht und das daher zweiwerthig sein würde, an das Kobaltatom gekettet sind. Dazu ist noch eine empirische Regel, daß nie mehr als 3 Moleküle Anion mittelbar oder unmittelbar mit dem Kobaltatom verbunden sind. Bezeichnet D die dissociirbaren und G die nicht dissociirbaren Anionten, so ergeben sich folgende Fälle:

Dreiwerthig: $Co \begin{matrix} (NH_3 - D)^{I}_{3} \\ (NH_3)^{II}_{3} \end{matrix}$

Zweiwerthig: $Co \begin{matrix} (NH_3 - D)^{I}_{2} \\ (NH_3)^{II}_{3} \\ G^{I} \end{matrix}$

Einwerthig: $Co \begin{matrix} (NH_3 - D)^{I} \\ (NH_3)^{II}_{4} \end{matrix}$ und $Co \begin{matrix} (NH_3 - D)^{I} \\ (NH_3)^{II}_{3} \\ G^{I}_{2} \end{matrix}$

Nullwerthig: $Co \begin{matrix} (NH_3)^{II}_{3} \\ G^{I}_{3} \end{matrix}$

Der Ausdruck „werthig" geht hierbei auf die Zahl der Gruppen $(NH_3 - D)^{I}$. Uebrigens kann das Ammoniak durch Wasser, organische Verbindungen u. s. w. vertreten werden; auch sind die unmittelbar an das Kobalt gebundenen Anionten nicht völlig undissociirbar. Die Verbindungen sind fast alle lebhaft gefärbt, wovon auch ihre älteren Namen herrühren. Dreiwerthig sind z. B. die Luteosalze, zweiwerthig die Purpureosalze, ein-

1) Grundlinien d. anorgan. Chemie 1900 S. 623.

werthig die Praseo-, Flaveo- und Croceosalze. Die complexen Kationten bilden mit Hydroxyl meist starke, in Wasser lösliche Basen, deren Salze oft schwer löslich sind.

Als Beispiele können die folgenden Verbindungen dienen (mit den alten Benennungen):

Dreiwerthig: $Co(NH_3Cl)_3(NH_3)_3$ Luteokobaltchlorid, rothgelb, und $Co(NH_3OH)_3(NH_3)_3$ Luteokobalthydroxyd, gelb.

Zweiwerthig: $Co(NH_3Cl)_2(NH_3)_3Cl + H_2O$ Roseokobaltchlorid, ziegelroth, $Co(NH_3OH)_2(NH_3)_3OH$ Roseokobalthydroxyd, roth, $Co(NH_3NO_3)_2(NH_3)_3NO_3 + 2H_2O$ Roseokobaltnitrat, roth, $Co_2[(NH_3)_2SO_4]_2(NH_3)_6SO_4 + 5H_2O$ Roseokobaltsulfat, ziegel- bis granatroth.

Einwerthig: $Co(NH_3Cl)(NH_3)_3Cl_2 + H_2O$ Praseokobaltchlorid, hellgrün, $Co(NH_3NO_3)(NH_3)_3NO_3OH$ Fuskokobaltnitrat, braun, $Co(NH_3Cl)(NH_3)_3(NO_2)_2$ Croceokobaltchlorid, röthlich.

Nullwerthig: $Co(NH_3)_3Cl_3 + H_2O$ Dichrokobaltchlorid, grün.

Die von Ostwald gegebene Theorie der Kobaltiverbindungen ist aber keineswegs die einzige, welche aufgestellt wurde. Die Annahme Blomstrands, daß die Ammoniakgruppen in den Kobaltbasen sich gegenseitig binden, glaubt S. M. Jörgensen durch zahlreiche Untersuchungen als richtig erwiesen zu haben [1]). Zur Stütze dienten ihm insbesondre die Aethylendiaminverbinduugen, Verbindungen, welche den Kobaltaminen analog zusammengesetzt sind, nur daß an Stelle von Ammoniak Aethylendiamin angelagert ist. Sehr interessant ist nun die zum Theil abweichende Classificirung, welche A. Werner den Metallammoniaksalzen angedeihen läßt [2]). Die erste Classe umfaßt Verbindungen, bei denen auf ein Metallatom sechs Moleküle Ammoniak kommen, und Derivate solcher Verbindungen; z. B. Luteokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_4$. In der zweiten Classe kommen 4 Ammoniakmoleküle auf 1 Metallatom, wofür Praseokobaltchlorid $Co(NH_3)_4Cl_3$ ein Beispiel bildet. Die dritte Classe

1) Journ. f. prakt. Chemie 149. 1890 S. 429. — 150. 1890 S. 211. — 153. 1892 S. 274. — Ztschr. f. anorgan. Chemie 2. 1892. S. 279.

2) Ztschr. f. anorgan. Chemie 3. 1893 S. 267, 330.

kommt bei Kobaltaminen nicht in Frage. Nun können aber weiter die Ammoniakmolekeln durch Wasser, Sulfide, Alkohole, Aether Kohlenoxyd u. s. w. substituirt werden, so daß z. B. aus $Co(NH_3)_6Cl_3$ sich das Roseokobaltchlorid $Co(NH_3)_5H_2OCl_3$ umgezwungen ableitet, wenn man für $1NH_3$ einsetzt $1H_2O$. Auch durch Austritt von Ammoniakmolekeln können neue Reihen entstehen, z. B. aus dem Luteosalz die Verbindung $Co(NH_3)_5Cl_3$ Purpureokobaltchlorid oder aus dem Praseokobaltchlorid das Kobalthexamminchlorid $Co(NH_3)_3Cl_3$. Freilich tritt bei Ammoniakaustritt aus Luteosalzen ein Funktionswechsel des Säurerestes ein; so sind im Luteokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$ alle drei Chloratome in der Kälte sofort durch Silbernitrat fällbar (verhalten sich wie Jonten), dagegen im Chloropurpureochlorid $Co(NH_3)_5Cl_3$ nur noch zwei, so daß der eine (nicht fällbare) Säurerest an Stelle des ausgetretenen Ammoniakmoleküls direct mit Kobalt verbunden sein dürfte, wie die Ostwald'sche Formulirung auch deutlich wiedergiebt. Aehnlich liegt es bei den Praseoverbindungen, wo zwei, und bei den Hexamminverbindungen, wo drei Säurereste sich in solcher directer Bindung befinden dürften (denn es sind 2, bez. 3 Ammoniakmoleküle weniger vorhanden als in den Luteosalzen). Die von Blomstrand und Jörgensen für Kobalthexamminchlorid aufgestellte Formel

$$Co \begin{cases} Cl \\ Cl \\ NH_3 - NH_3 - NH_3Cl \end{cases}$$

würde offenbar der Thatsache, daß alle drei Säurereste nicht direct nachweisbar sind, keine Rechnung tragen, wohl aber die nach Werner und Ostwald $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}$. Bei den übrigen Verbindungsformen formuliren Ostwald und Werner etwas verschieden, insofern Letzterer die dissociirbaren (wie Jonten in der Lösung wirkenden) Radicale getrennt schreibt, z. B. Roseokobaltchlorid nach Ostwald $Co\begin{matrix}(NH_3Cl)_2\\(NH_3)_3\\G\end{matrix}$, aber nach Werner $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$. — Werner schreibt weiter den Kobaltatomen in diesen Verbindungen die Fähigkeit zu, sechs (einwerthige) Gruppen direct an sich zu binden und glaubt, daß man durch Er-

satz des Ammoniaks mittels Wassers zu den entsprechenden Salzhydraten gelangen kann, z. B. $Co \frac{(NH_3)_3}{Cl_3}$ geht über in $Co \frac{(H_2O)_3}{Cl_3}$, das krystallisirte Kobaltchlorid, das freilich hypothetischer Natur ist; verfolgen läßt sich die Richtigkeit der ausgesprochenen Anschauungen aber bei den Chromiammoniaksalzen. — Das complexe Radical $Co(NH_3)_6$ soll man sich nach Werner so vorstellen, als bilde das Kobaltatom den Mittelpunkt eines Oktaëders, an dessen sechs Ecken die sechs Ammoniakmoleküle gelagert seien. Um diese „erste Sphäre" gelagert sollen sich dann die übrigen, nicht direct mit dem Metallatom verbundenen Complexe in einer „zweiten Sphäre" befinden. Nennen wir den Complex der ganzen ersten Sphäre CoR^{I}_{6}, so können daran in der zweiten Sphäre so viel einwerthige Radicale angelagert werden, als der Differenz der Werthigkeit von Co (dreiwerthig) und (R_6) entspricht. Hierbei ist jedoch NH_3 als nullwerthig anzusehen; z. B. $Co(NH_3)_6$ giebt die Differenz $3 - 0 = 3$, also $Co(NH_3)_6Cl_3$, oder $Co(NH_3)_2(NO_2)_4$ giebt $4 - 3 = 1$, also $Co(NH_3)_2(NO_2)_4K$ u. s. w. Schon hier befinden wir uns auf dem Gebiete der Speculation, auf das wir Werner nicht weiter folgen wollen. Uebrigens wurden die Werner'schen Anschauungen von S. M. Jörgensen angefochten, namentlich durch den Hinweis darauf, daß der experimentelle Beweis für die aufgestellten Behauptungen nicht ausreichend oder gar nicht erbracht sei [1]). Jörgensen faßt nach wie vor die eigentlichen Ammoniakbasen als Stoffe auf, die die Gruppe $(N^{V}H_3)^{II}$ enthalten. Diese zweitwerthige Gruppe nennt er Ammin. Die Ammine lagern sich kettenartig zusammen, z. B. $(NH_3)_3$ wäre $— NH_3 — NH_3 — NH_3 —$, also wiederum zweiwerthig. Aus dieser Anschauung geht hervor, daß Isomerien der Amminverbindungen möglich sein müssen, z. B.

$$x^{III} \begin{cases} — NH_3 — NH_3 — NH_3 — Cl \\ Cl_2 \end{cases}$$

und

$$x^{III} \begin{cases} NH_3 — NH_3 — Cl \\ NH_3 — Cl \\ Cl \end{cases} .$$

Es wird fernerhin angenommen, daß die Säurereste (und andre

1) Ztschr. f. anorg. Chemie 5. 1894 S. 147. — 7. 1894 S. 289.

negative Radicale) fester gebunden erscheinen, wenn sie direct am Metall hängen, als wenn sie mit diesem durch Ammine verknüpft sind. Die letztere Art der Bindung entspricht dem, was man heute iontisirbar zu nennen pflegt, oder den in der „zweiten Sphäre" gelegenen Complexen Werners. Durch Ermittlung der molekularen Leitfähigkeit, die zuerst A. Werner und A. Miolati in's Bereich der Untersuchung zogen [1]), sucht man die Zahl der in Ionten verwandelbaren Atomcomplexe oder Atome festzustellen. Nach Jörgensen ist z. B. Praseokobaltchlorid

$$Co^{III}\begin{cases} NH_3 - NH_3 - Cl \\ Cl \\ NH_3 - NH_3 - Cl \end{cases},$$

nach Werner $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$

und nach Ostwald $Co^{IX}\begin{matrix}(NH_3Cl)^{I}\\(NH_3)_3{}^{II}\\Cl_2{}^{I}\end{matrix}.$

Bei Werner muß man also von der Anwendung der Werthigkeitslehre insofern ganz absehen, als die Gruppe $(NH_3)_4$ keine Valenzen des Kobaltatoms verbrauchen soll. — A. Werner hat dann weiter eine einheitliche Nomenclatur der Metallammoniaksalze in Vorschlag gebracht, die allerdings recht angebracht wäre [2]). Für alle diese Verbindungen wird der Name Kobaltiaksalze angewendet; in dieselbe Reihe von Kobaltiaksalzen gehören alle diejenigen Verbindungrn, welche dasselbe Kobalt-Ammoniak-Radical enthalten. Die Benennungen der Atome und Atomcomplexe, die mit dem Kobalt zusammen ein Radical bilden, kommen vor das Wort „Kobalt", und zwar in der Reihenfolge: Säurerest, ammoniakähnliche Atomgruppen, Anzahl der Ammoniakmolekeln oder Ammine. Intraradicales Wasser wird „Aquo" genannt. Die übrigen Atome oder Radicale, die nicht zum complexen Kobaltradical gehören, treten mit ihren Namen hinter den des Metalls. Als Beispiel diene:

---

1) Ztschr. f. physikal. Chemie 14. 1894 S. 506. — 21. 1896 S. 225.

2) Ztschr. f. anorgan. Chemie 14. 1897 S. 21.

Alter Name:	Werner'sche Formel:	Neuer Name:
Luteokobaltchlorid	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Hexamminkobaltichlorid
Roseokobaltchlorid	$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_3$	Aquopentamminkobaltichlorid
Nitropurpureokobaltchlorid	$\left[Co\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$	Nitropentamminkobaltichlorid.

Auf die Bezeichnung in Isomeriefällen sei hier nicht weiter eingegangen. Dagegen sei noch die (im Ganzen von Ostwald acceptirte) Eintheilung der Kobaltiakverbindungen nach Werner erwähnt:

1. Dreiwerthiges positives Radical $(CoR_6)X_3$ (z. B. die Roseokobaltsalze).
2. Zweiwerthiges positives Radical $(CoR_5X)X_2$ (z. B. die Chloropurpureokobaltsalze).
3. Einwerthiges positives Radical $(CoR_4X_2)X$ z. B. die Croceokobaltsalze).
4. Elektrolytisch nicht dissociirbare Verbindungen $[Co(NH_3)_3X_3]$.
5. Einwerthiges negatives Radical $(CoR_2X_4)M$.
6. Dreiwerthiges negatives Radical $(CoX_6)M_3$.

($R = NH_3$, H_2O u. s. w., X = Säurerest, M, = positives Metallatom).

Zu den Verbindungen der sechsten Classe wird z. B. auch Kaliumkobaltinitrit gerechnet und als $[Co(NO_2)_6]\ K_3$ mit dem Namen „hexanitritokobaltisaures Kalium" belegt, eine Benennung, die schwerlich Beliebtheit erringen dürfte. — Eine ausführliche Arbeit von F. Reitzenstein giebt eine vollständige und kritische Uebersicht über die verschiedenen Hypothesen zur Constitution der Metallammoniaksalze[1]), und insbesondere die Chemie der Kobaltiaksalze hat zusammenfassend in einer großen Anzahl von Abhandlungen S. M. Jörgensen behandelt[2]). — Außer den schon angeführten Chemikern haben noch viele Andere auf dem Gebiete der Kobaltiakverbindungen gearbeitet (wir nennen Th. Klobb, G. Vortmann, O. F. Wiede und K. A. Hofmann u. A. m.), auf deren Arbeiten hier einzugehen der Raum fehlt.

1) Ztschr. f. anorg. Chemie 18. 1898 S. 152.
2) Ebendas. 17. 1898 S. 455. — 19. 1899 S. 78.

Dagegen sei noch die Art und Weise angeführt, nach der S. P. Sörensen ein reines Chloropurpureochlorid, nach neuer Bezeichnung Chloropentamminkobaltichlorid $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ herzustellen empfiehlt: denn dieses bildet (wie schon oben S. 321 erwähnt) ein geeignetes Rohmaterial zur Darstellung reiner Kobaltsalze.[1] 20 g Kobaltocarbonat des Handels werden in möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst, worauf man abfiltrirt. Das Filtrat wird abgekühlt und mit 250 ccm concentrirter Ammoniaklösung (das ist eine ungenaue Angabe!) und einer Lösung von 50 g Ammoniumcarbonat in 250 ccm Wasser versetzt. Es entsteht nach und nach eine klare Lösung, durch die man drei Stunden lang Luft leitet. Hierbei bilden sich Pentammin- und etwas Tetramminsalz. Man fügt 150 g Salmiak hinzu und dampft im Wasserbade einige Stunden ein, wobei man einen breiartigen Rückstand erhält. Diesen macht man unter Umrühren ganz schwach salzsauer, wobei sich natürlich Kohlensäure entwickelt. Erst wenn diese völlig entwichen ist, wird wieder ganz schwach ammoniakalisch gemacht und in einen Kolben umgefüllt, in dem man nun durch Zusatz von 10 ccm Ammoniak das Ganze auf 400 bis 500 ccm bringt. Nun kocht man eine Stunde lang auf dem Wasserbade, wodurch schließlich alles Tetraminsalz beseitigt wird. Man fügt 300 ccm concentrirte Salzsäure (ungenaue Angabe!) hinzu und erwärmt im Wasserbade eine halbe bis dreiviertel Stunde lang. Bei der Abkühlung scheidet sich dann das Chloropurpureochlorid ab. Man filtrirt ab, wäscht mit halbverdünnter (?) Salzsäure salmiakfrei und mit Weingeist die Säure aus, worauf man den (etwa 34·5 g wiegenden) Rückstand unter Erwärmen in 400 ccm zweiprocentigem Salmiakgeist auflöst, wieder abfiltrirt und das Salz aus dem Filtrat durch concentrirte Salzsäure niederschlägt; es ist jetzt rein (Ausbeute 33 g).

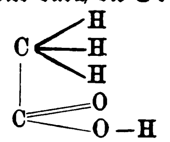
Organische Chemie.

Chemie des Raumes oder Stereochemie.

Die älteste Art, chemische Verbindungen zu formuliren, beschränkt sich auf die Wiedergabe der quantitativen Elementarzusammensetzung durch Aneinanderreihung der Elementsymbole

1) Ztschr. f. anorgan. Chemie 5. 1894 S. 368.

in richtiger Anzahl. Hat z. B. die Analyse einer Verbindung 39·980 % C + 53·306 % O + 6·714 % H ergeben, so würden wir durch Division dieser Werthe mit den Atomgewichten des betreffenden Elements die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atomgewichte zu 3·33 C + 3·33 O + 6·66 H oder die Formel zu CH_2O finden. Diese rein empirische Formel erfährt eine Correctur durch die Dampfdichtebestimmung, aus welcher hervorgeht, daß das Molekulargewicht der Verbindung doppelt so groß sein muß, als die Formel CH_2O angiebt; und mithin würden wir $C_2H_4O_2$ schreiben müssen. Durch eingehende Prüfung der Eigenschaften dieser Verbindung gelangen wir dazu, in ihr die einbasische Essigsäure zu erkennen, in der wir aus hier nicht weiter zu erörternden Gründen eine Atomgruppe $(CH_3)^I$ Methyl und eine Atomgruppe $(COOH)^I$ Carboxyl annehmen müssen, so daß die rationelle Formel der Verbindung CH_3 COOH lauten würde. Von der gegenseitigen „Verkettung" der Atome suchen wir uns dann weiter ein Bild durch die Structurformel



zu machen, in welcher das Kohlenstoffatom vierwerthig, die Sauerstoffatome zweiwerthig und die Wasserstoffatome einwerthig angenommen sind. In der That erweist sich der Kohlenstoff — ausgenommen im Kohlenoxyd CO — immer als vierwerthig; dieses Dogma kann also mit Recht bei Aufstellung von Structurformeln organischer Verbindungen zu Grunde gelegt werden.

Die Aufstellung von Structurformeln wird zur zwingenden Nothwendigkeit gegenüber der Thatsache des Auftretens isomerer Verbindungen, d. h. solcher Stoffe, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher Molekulargröße verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Die ersten bekannt gewordenen Isomeriefälle sind die des cyansauren Ammons NH_4CNO und Harnstoffs $CO(NH_2)_2$, entdeckt von Wöhler im Jahre 1828, und der Trauben- und Weinsäure, entdeckt von Berzelius im Jahre 1829. Von letzterem rührt auch der Name Isomerie her (1830). Isomere Verbindungen giebt es ja auch unter den anorganischen; so sind z. B.

neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul $Hg^{I}SO_4$ und basisch schwefligsaures Quecksilberoxyd $Hg^{II}SO_3, Hg^{II}O$ isomer, denn sie besitzen beide die empirische Formel Hg_2SO_4. Aber die anorganischen Isomerien fielen weit weniger in's Auge, weil man sich gewöhnt hatte, die Formeln anorganischer Verbindungen in dualistischer Weise (hier also Hg_2O, SO_3 und $2HgO, SO_2$) zu schreiben, so daß der Unterschied dieser isomeren Verbindungen ohne Weiteres begründet erschien. Für organische Verbindungen war diese Schreibweise viel schwerer durchführbar und namentlich zur Erklärung von Isomerien sehr oft nicht ausreichend, so z. B. bei Trauben- und Weinsäure. Es mußte hier auf verschiedene Art der Atomverkettung als Erklärungsgrund geschlossen werden.

Gerade die zuletzt genannten beiden Verbindungen setzten aber immer noch der Erklärung gewisse Schwierigkeiten entgegen, die sich erheblich steigerten, wenn man z. B. sog. physikalische Isomerien, wie die der Rechts- und Linksweinsäure, aus verschiedener Lagerung der Atome in der Ebene ableiten wollte. An und für sich war es ja schon eine offenbar falsche Vorstellung, derartige Annahmen zu machen; denn eine Molekel ist ja zweifellos ein räumliches Gebilde, und so werden sich auch die Atome, aus denen wir sie uns zusammengesetzt denken, räumlich anordnen müssen. Diese Erwägung führte nun endlich zur Aufstellung räumlicher oder stereochemischer Formeln, auf deren Nothwendigkeit 1860 Pasteur, 1867 Kekulé und 1869 Wislicenus hingewiesen haben. Das Gebiet, welches sich mit der Frage der Lagerung der Atome im Raume beschäftigt, bezeichnen wir als Stereochemie. Man muß sich beim Betreten dieses hochspeculativen Theils der Chemie allerdings stets in Erinnerung halten, daß Molekeln und Atome hypothetische Größen und daß die Atome im Molekül schwerlich gelagert, vielmehr voraussichtlich in Bewegung sind; die ganze Stereochemie ist also ein hypothetisches Gebiet. Aber man muß andrerseits anerkennen, daß wir auf diesem Boden doch bereits reiche Ernte an wissenschaftlicher Erkenntniß eingeheimst haben, und daß wir also den praktischen wie theoretischen Werth der stereochemischen Forschung keineswegs niedrig anschlagen dürfen.

Es soll nun versucht werden, in Kürze die Grundlagen der Stereochemie zu entwickeln, wobei uns eine kleine Schrift

von E. Wedekind als Führer dienen soll.[1]) Zunächst sei der geschichtlichen Entwickelung der Stereochemie noch etwas weiter nachgegangen und wiederum an das Beispiel von Trauben- und Weinsäure angeknüpft.

Biot hatte auf das optisch verschiedene Verhalten der beiden Säuren hingewiesen: die gewöhnliche Weinsäure ist rechtsdrehend, die Traubensäure inactiv. Pasteur fand nun in Untersuchungen, die bis ins Jahr 1850 reichen, daß Traubensäure aus gleichen Molekeln Rechts- und Linksweinsäure bestehe und darum inactiv sei. Er entdeckte aber auch die inactive Weinsäure, die sich nicht, wie die Traubensäure, in zwei active Modificationen spalten läßt. Somit waren vier isomere Weinsäuren gefunden, die sich, wie sich durch die Arbeiten verschiedener Chemiker herausstellte, ineinander überführen lassen. Pasteur zog alsbald zur Aufhellung der Verhältnisse bei den Weinsäuren die optische Untersuchung von Krystallen heran und kam schließlich zu dem experimentell bewiesenen Schlusse, daß Stoffe, die in Lösung optisch activ sind, Krystalle mit hemiëdrischen Flächen bilden, deren Lage asymmetrisch und der Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls durch die active Lösung entsprechend ist. Bei diesen Krystallen läßt sich keine Ebene finden, durch welche sie in zwei symmetrische Hälften getheilt würden. Die Ursache hierfür suchte nun Pasteur in der Asymmetrie der die Molekel bildenden Atomgruppen, und mit ihrer Hülfe wurden und werden nun die 4 isomeren Weinsäuren verständlich gemacht. (In der Rechts- und Linksweinsäure enthalten die darin vorhandenen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome die mit ihnen verbundenen 4 Radicale COOH, H, OH und CHOH entweder in rechtsläufiger oder in linksläufiger Anordnung; in der inactiven oder Mesoweinsäure sind die Radicale mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen in entgegengesetzter Anordnung verbunden, so daß sich ihre drehende Wirkung schon in der Molekel neutralisirt; — Näheres später.) Nächst den Weinsäuren bestärkten die von Wislicenus aufgefundenen isomeren Milchsäuren (die optisch inactive Gährungsmilchsäure ist schon 1780 durch Scheele entdeckt worden, die Fleisch- oder Paramilchsäure 1808 von Berzelius und 1847 von Liebig, die eine Hydracryl- oder β-Oxy-

---

1) Die Grundlagen u. Aussichten d. Stereochemie, Leipzig 1900.

propionsäure von Wislicenus 1863, der sich aber überhaupt um das Studium der Milchsäuren besonders verdient gemacht hat) die Ansicht, daß die Structurchemie zur Erklärung gewisser Isomeriefälle nicht ausreiche, und Butlerow betonte, daß das chemische Verhalten des Atoms in der Molekel einerseits durch seine stoffliche Natur und chemische Lagerung, andererseits aber auch durch Natur, Menge und Lagerung der andren Atome oder Atomgruppen bedingt werde. Und Kekulé wies in einer Arbeit über die Constitution des Mesitylens (Trimethylbenzol) darauf hin, daß man die zu diesem Zwecke gezeichneten Formeln auch räumlich an Modellen erläutern könne.

Aber erst 1874 erschienen unabhängig von einander die beiden Arbeiten, die als wesentliche Grundlagen unserer stereochemischen Vorstellungen dienen, nämlich „La chimie dans l'espace" von van t' Hoff und eine Abhandlung von Le Bel.[1]) Durch Ersteren wurde der Begriff des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in die Wissenschaft eingeführt. Van t' Hoff dachte sich nämlich die 4 Werthigkeiten des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines regelmäßigen Tetraëders gerichtet, in dessen Mitte das Kohlenstoffatom selbst gelagert war. Es ist dann die Möglichkeit von Isomerien erst gegeben, wenn alle 4 Werthigkeiten durch verschiedene Atome oder Radicale R gesättigt sind; denn dann können die folgenden beiden Tetraëder existiren:



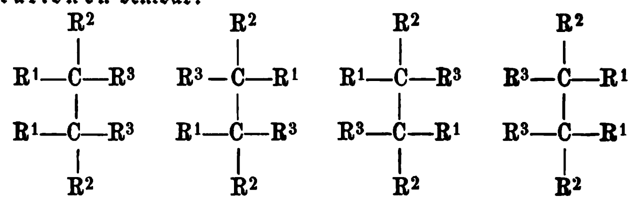
Das eine Tetraëder ist hier das Spiegelbild des anderen; die beiden Tetraëder lassen sich aber nicht zur Deckung bringen, und die durch sie verbildlichten Verbindungen sind raumisomer. Das in der Mitte des Tetraëders gedachte Kohlenstoffatom heißt dann asymmetrisch. Die Erfahrung hat nun ergeben, daß alle optisch wirksamen Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (oder auch mehrere) enthalten, und Le Bel hat dies zuerst festgestellt. Ein solches Atom liegt immer vor, wenn vier unter sich

1) Bull. Soc. Chim. (2) 22. 1874 p. 337.

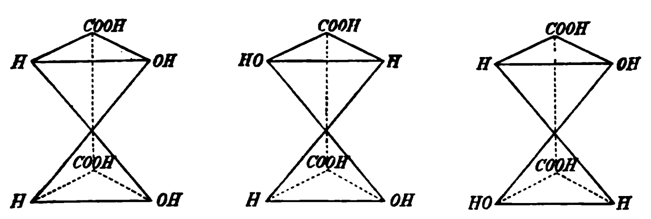
verschiedene Atome oder Radicale angelagert sind. Aehnlich wie Kohlenstoff beeinflußt auch asymmetrischer Stickstoff das optische Verhalten der Verbindungen. Werden zwei an das unsymmetrische Atom angelagerte Radicale (z. B. R_3 und R_4) gleich, so verschwindet die Asymmetrie und damit auch das optische Drehungsvermögen. Nach Le Bel gelingt es stets, inactive Stoffe mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in active zu verwandeln (durch Kultur von Schimmelpilzen und Bakterien); bei solchen mit asymmetrischem Stickstoffatome nur, wenn an den Stickstoff vier kohlenstoffhaltige Radicale angelagert sind. Bei allen optisch isomeren Verbindungen sind alle andren physikalischen, sowie die chemischen Eigenschaften gleich. Daß aber die optische Isomerie von der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms abhängig ist, das ergiebt sich aus der Thatsache, daß die Activität verschwindet, sobald man die Asymmetrie beseitigt. So ist Oxalsäure, die nur symmetrische Kohlenstoffatome enthält, inactiv, obwohl man sie aus activem Zucker oder activer Weinsäure gewinnen kann, und die active Aepfelsäure $CH(OH)(CH_2OH)(COOH)$ liefert inactive Bernsteinsäure $C(H)_2CH_2\ (COOH)_2$.

Wie erklärt sich nun aber die Thatsache optisch inactiver Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen? Solche inactive Stoffe sind entweder spaltbar oder nicht. Die spaltbaren inactiven Stoffe bestehen aus (optisch und chemisch) aequivalenten Mengen zweier entgegengesetzt optisch activen, also physikalisch isomeren Verbindungen. Da im übrigen die Eigenschaften beider Bestandtheile vollständig übereinstimmen, läßt sich eine Scheidung derselben nur schwer bewerkstelligen (z. B. durch Einwirkung von Mikroorganismen, die die eine der beiden Substanzen aufbrauchen). Die beiden Bestandtheile der spaltbaren Stoffe sind entweder nur gemischt oder „racemisch" verbunden. Der Ausdruck „racemisch" stammt von der Traubensäure (acidum racemicum) her, die man als eine wirkliche Verbindung von Rechts- und Linksweinsäure aufzufassen hat, eine Art der Bindung, die man eben racemisch nennt. Ob gemischte oder racemisch verbundene inactive Verbindungen entstehen, hängt von der Umwandlungstemperatur ab. Löst man z. B. Salze der inactiven Weinsäure und läßt die Lösung über 28° verdampfen, so erhält man racemische traubensaure Salze; bringt man dagegen die Lösung unter 28° zur Verdunstung, so ent-

stehen Gemenge der Salze von Rechts- und Linksweinsäure. Aehnlich ist das Gemisch von rechts- und linksweinsaurem Natrium-Ammonium nur unter 27 ⁰ beständig; über 27 ⁰ verliert es einen Theil des Krystallwassers und geht in traubensaures Natrium-Ammonium über: d-$C_2H_2(OH)_2$ COONaCOONH_4 + l-$C_2H_2(OH)_2COONaCOONH_4$ + 8 H_2O = $[C_2H_2(OH)_2COONaCOONH_4)]$ 2, $2H_2O$ + 6 H_2O, wobei d = Rechts und l = Links. Im Allgemeinen gilt die Regel, daß man stets inactive Producte erhält, wenn man unter den Bedingungen des Laboratoriums gleichwerthige Mengen entgegengesetzt activer Verbindungen combinirt, die physikalisch isomer sind. Im Organismus liegen dagegen erfahrungsmäßig die Verhältnisse anders, wie die Bildung zahlreicher activer Verbindungen beweist. — Der zweite Fall betrifft die nicht spaltbaren Stoffe mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, welche dennoch inactiv sind. Hier muß die Compensation der entgegengesetzten Activität innerhalb eines Moleküls stattfinden, das zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Die an die beiden Kohlenstoffatome zu lagernden Radicale seien R^1 bis R^3; dann sind die folgenden Möglichkeiten der Lagerung oder Configurationen denkbar:



Die erste und letzte Formel sind zunächst identisch, denn sie sind durch Drehung im Sinne des Uhrzeigers um 180 ⁰ stets zur Deckung zu bringen; sie sind also symmetrisch und die entsprechende Verbindung muß inactiv sein. Dagegen sind die zweite und dritte Configuration asymmetrisch; denn bei Drehung im Sinne des Uhrzeigers um 180 ⁰ gelangen sie nicht zur Deckung, sind vielmehr nur Spiegelbilder von einander und gehören zu den optisch activen Körpern mit entgegengesetztem Drehungsvermögen. Zu beachten ist, daß man sich die Formeln räumlich zu denken hat, so daß jede Gruppe $CR^1R^2R^3$ einem Tetraëder entspricht, also z. B. für die Weinsäuren wie folgt:



In der Mitte jedes der beiden Tetraëder ist das asymmetrische Kohlenstoffatom zu denken. Die erste Formel würde der nicht spaltbaren inactiven oder Mesoweinsäure entsprechen, die zweite der Rechts-, die dritte der Linksweinsäure, und durch Combination der letzten beiden Formeln in racemischer Bindung würde die spaltbare, aber inactive Traubensäure entstehen.

Hier waren zwei *gleichartige* asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, d. h. jedes von beiden hatte dieselben drei Radicale oder Atome gebunden. Bei *ungleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen*, d. h. solchen, die ungleichartige Radicale gebunden haben, liegt die Sache weniger einfach:

$$
\begin{array}{cccc}
R^3 & R^3 & R^3 & R^3 \\
| & | & | & | \\
R^1-C-R^2 & R^2-C-R^1 & R^1-C-R^2 & R^2-C-R^1 \\
| & | & | & | \\
R^4-C-R^5 & R^4-C-R^5 & R^5-C-R^4 & R^5-C-R^4 \\
| & | & | & | \\
R^6 & R^6 & R^6 & R^6
\end{array}
$$

Die erste und die letzte, die zweite und die dritte Formel sind Spiegelbilder und entsprechen also jedesmal einer rechts- und einer linksdrehenden Form der Verbindung. 1 und 4 unter sich und 2 und 3 unter sich werden übrigens in allen Eigenschaften übereinstimmen; dagegen werden die Eigenschaften von 1 und 4 verschieden sein von denen der Verbindungen 2 und 3. Ein bekanntes Beispiel für diese Configurationen bildet das *Borneol* $C_{10}H_{18}O$, welches in vier *stereoisomeren* Formen auftritt.

Bei *drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen* sind acht Isomerien zu erwarten; jedes endständige Kohlenstoffatom hat drei, das mittelständige nur zwei Radicale angelagert. Hierher gehören die Zuckerarten, welche man *Pentosen* nennt, z. B.

Arabinose $C_5H_{10}O_5$ oder $CH_2(OH)\,[CH(OH)]_3\,COH$, und die zugehörigen Säuren (Arabonsäure). Die eigentlichen Zuckerarten enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome und sind daher in 16 isomeren Formen, von denen je zwei einen Typus bilden, möglich. Die meisten sind uns bereits bekannt, und es ist besonders E. Fischer, der auf Grund stereochemischer Speculationen die Zuckergruppe ausgebaut hat (vergl. Jahrbuch 26. 1890 S. 321, 330) und zwar so weitgehend, daß eine wirkliche Ortsbestimmung bei stereoisomeren Verbindungen möglich geworden ist, wie solche bei den Structurisomeren der Benzolreihe schon lange ausgeführt werden kann.

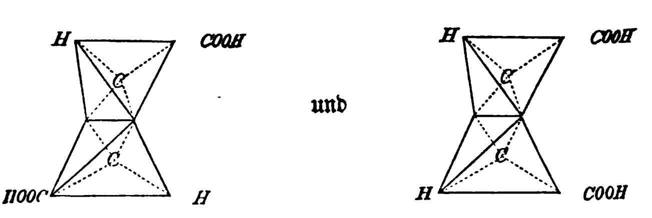
Die bisherigen Auseinandersetzungen beziehen sich hauptsächlich auf die Erklärung optischer oder physikalischer Isomerien. Die Stereochemie vermag aber auch über die Ursachen Aufschluß zu geben, die für die Isomerie solcher Körper vorliegen, welche eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, sonst aber gleiche Structurformel besitzen. So sind z. B. die beiden Verbindungen

$$\begin{array}{c} R^1\text{—}C\text{—}R^2 \\ \| \\ R^2\text{—}C\text{—}R^1 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R^1\text{—}C\text{—}R^2 \\ \| \\ R^1\text{—}C\text{—}R^2 \end{array}$$

stereoisomer, ohne irgendwie asymmetrisch zu sein und Rotationsvermögen zu besitzen. Nach diesem Schema sind z. B. die Fumar- und Maleïnsäure aufzufassen:

$$\begin{array}{c} H\text{—}C\text{—}COOH \\ \| \\ HOOC\text{—}C\text{—}H \\ \text{Fumarsäure} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H\text{—}C\text{—}COOH \\ \| \\ H\text{—}C\text{—}COOH \\ \text{Maleïnsäure} \end{array}$$

Und zwar zeigen diese Formen deutlich, daß die Fumarsäure der diagonalen Lagerung der Carboxyle wegen kein Anhydrid bilden kann, während die Maleïnsäure dies thut. Mit Hilfe der Tetraëderformeln erhalten wir folgende räumliche Bilder:



Die Doppelbindungen der beiden Kohlenstoffatome sind nach den Endpunkten der beiden Tetraëdern gemeinsamen Kante gerichtet. Befinden sich bei derartigen Configurationen die gleichartigen Radicale auf derselben Seite des Kohlenstoffpaars, so bezeichnet man die Lagerung als plansymmetrisch und die Verbindung als cis-Verbindung. Liegen sie auf entgegengesetzten Seiten (Fumarsäure), so nennt man die Lagerung centrisch- oder axialsymmetrisch und spricht von trans-Verbindungen. Die auf derselben Seite der beiden Kohlenstoffatome gelagerten Radicale nennt man correspondirend.

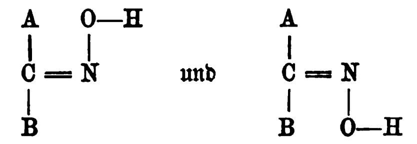
Auf Grund der Hypothese vom tetraëdrischen Kohlenstoffatom sind Studien über ringförmige Bindungen und den Charakter der Doppelbindung angestellt worden, unter denen die von A. Baeyer besonders wichtig sind. Derselbe suchte die Frage zu beantworten, warum bei Abscheidung von Kohlenstoff aus Acetylen Wärme frei wird, eine Thatsache, auf der die Explosibilität der Acetylenverbindungen beruht. Baeyer macht die Annahme, daß eine Spannung in der Molekel auftritt, wenn die normal nach den Tetraëderecken gerichtete Anziehung der Valenzen des Kohlenstoffatoms Ablenkungen erfährt, und zwar würde die Spannung mit der Zunahme der Ablenkung wachsen. Denkt man sich den Kohlenstoff als Mittelpunkt einer Kugel und um ihn das Tetraëder in die Kugel eingezeichnet, so bilden die Verbindungslinien des Kohlenstoffatoms mit den Tetraëderecken unter einander Winkel von $109^0 28'$. Im Aethylen $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ würden nun die beiden Valenzlinien, welche die Doppelbindung der Kohlenstoffatome herstellen, bis zum Parallelismus abgelenkt sein, d. h. jede Linie erfährt eine Ablenkung um $\frac{1}{2}(109^0 28')$. Dagegen würde z. B. beim Pentamethylen C_5H_{10} oder

```
        CH2
       /   \
   H2C       CH2
     |       |
     C-------C
     H2      H2
```

die Ablenkung nur $0^0 44'$ betragen. Deshalb ist das Dimethylen oder Aethylen C_2H_4 viel leichter in Stoffe mit andrer Bindung der

Kohlenstoffatome überzuführen, als es das Pentamethylen sein würde. Nun ist auch die Bildung dreifacher Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen mit Spannungsänderungen verbunden. Die einfachsten Formen der Bindung wird der Kohlenstoff in Form der Kohle besitzen, während im Acetylenmolekül mit seiner dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome starke Spannung herrschen wird. Geht nun aus irgend welchem Grunde der Kohlenstoff des Acetylens in gewöhnliche Kohle über, so muß hierbei die innere Spannung des Acetylens als Wärme oder Bewegung oder dgl. mehr frei werden, was die explosionsartigen Zersetzungen des Acetylens erklärt.

War bisher nur vom Kohlenstoff die Rede, so muß doch auch bei Betrachtungen, wie den vorliegenden, der Stereochemie des Stickstoffs gedacht werden. Den ersten Anlaß, auch beim Stickstoffatom, und zwar beim dreiwerthigen, auf räumliche Verhältnisse Bezug zu nehmen, boten die Oxime mit ihren anders nicht erklärbaren Isomerien. Bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin NH_2OH (vergl. Jahrb. 27. 1891 S. 283) und Aldehyden RCOH entstehen die Aldoxime, zwischen Hydroxylamin und Ketonen RCOR die Ketoxime, z. B. $CH_3COH + NH_2OH = H_2O + CH_3C(NOH)H$, das Acetaldoxim, oder $CH_3COCH_3 + NH_2OH = H_2O + CH_3C(NOH)CH_3$, das Acetoxim. Diese Oxime sind nun in zwei isomeren Formen vorhanden, deren Erklärung Hantzsch und Werner in der Annahme suchen, daß die drei Valenzen des Stickstoffatoms nach den Ecken eines nicht regulären Tetraëders gerichtet seien, dessen vierte Ecke das Stickstoffatom selbst einnehmen solle. Es ergaben sich dann die beiden schematischen Oximformeln:



Darin müssen A und B verschiedene Atome oder Radical sein, und die Isomerie wäre dadurch bedingt, daß der Wasserrest entweder an A oder an B angenähert ist. Auch für den fünfwerthigen Stickstoff haben sich räumliche Vorstellungen zur Erklärung mancher seiner Derivate nöthig gemacht. Man denkt sich

z. B. für Ammoniumverbindungen organischer Radicale den fünfwerthigen Stickstoff in die Mitte einer vierseitigen Pyramide gelagert, so daß vier seiner Werthigkeitslinien in die Ecken der Basis verlaufen und hier durch Radicale abgesättigt sind, während die fünfte zur Spitze verläuft und Wasserrest oder Halogen bindet. Durch verschiedene Reihenfolge der Radicale an den Ecken der Basis ergeben sich stereoisomere Verbindungen. Wo zwei Werthigkeiten des fünfwerthigen Stickstoffes durch Halogen gesättigt sind, da denkt man sich zwei Tetraëder mit einer Fläche an einander und in die Mitte dieser Fläche das Stickstoffatom gelagert. Die Spitzen der Tetraëder sind die Anlagerungsstellen für das Halogen, die drei Ecken des Mitteldreiecks tragen die organischen Radicale.

Man fängt an, den Verlauf chemischer Reactionen nach räumlichen Verhältnissen zu betrachten, und hat öfter gefunden, daß hierdurch manche Eigenthümlichkeit solcher Reactionen Erklärung findet, die bisher als Zufall erschien. So findet z. B. eine Reaction oft ihr Ende, wenn gewisse Atomgruppen auf einander stoßen, wenn also eine sterische Hinderung stattfindet. Man kann z. B. einen Stoff nicht überall substituirend in eine Verbindung eintreten lassen; vielmehr wirken hierbei Bau und räumliche Größe der benachbarten Atomgruppen beeinflussend. Es entstehen bei der Wechselwirkung zwischen Stoffen nur solche Verbindungen in bemerkenswerther Menge, die räumlich möglich und begünstigt sind. Man kann also von einem „Kampf um den Platz" reden, bei dem die räumlich bevorzugten Radicale Sieger bleiben. Freilich weiß man vorläufig noch nicht allzuviel über die gegenseitigen Einwirkungen substituirender Radicale: Carboxyl stößt Carboxyl ab, Methyl und Methyl vertragen sich ziemlich gut in benachbarter Lage; dagegen stößt Methyl das Carboxyl ab. Diese Regeln wurden beim Studium der Homologen der Bernsteinsäure gewonnen.

Zum Schlusse sei noch der Stereochemie des Schwefels gedacht, die von van t' Hoff begründet worden ist. Die Isomerie des Dimethyläthylsulfinjodids (von Krüger beobachtet) wird auf räumlich verschiedene Lagerung der Atome zurückgeführt werden müssen. Die neueren Untersuchungen von Baumann und Fromm beziehen sich auf ringförmige organische Sulfide, und ihre stereochemische Betrachtung würde

sich also an die oben gebrachten Bemerkungen über Aethylen und Pentamethylen anzuschließen haben.[1])

Fassen wir noch einmal das Gesagte systematisch zusammen, so hätten wir also Stereoisomerie bei (1) asymmetrischem Kohlenstoffatom (a) optisch active, (b) optisch inactive Körper; (2) Aethylenbindungen; (3) asymmetrischem Stickstoff; (4) der Gruppe C=N (Fall der Oxyme) und (5) der Gruppe N=N (welchen Fall wir nicht weiter betrachtet haben). Dazu kämen dann ev. noch die stereochemischen Schwefelverbindungen. Beim asymmetrischen Kohlenstoff hätten wir ferner noch auf sein Auftreten in offener Kette oder in Ringen Rücksicht zu nehmen.

Weinsäure.

Die Weinsäure ist in der Natur fast ausschließlich als Rechtsweinsäure zu finden, und zwar als solche recht verbreitet. Insbesondere findet sie sich im Safte der Weintrauben als saures Kalium- und neutrales Calciumsalz. Aber sie tritt, wie A. Claus ermittelt hat, auch frei darin auf, und zwar überwiegend frei in den unreifen Trauben, während sie beim Reifen derselben schließlich ganz in Bindung übergeführt wird.[2]) Werden ungleich gereifte Beeren gekeltert, so gelangen auch gewisse Mengen freie Weinsäure in den Most, die aber zum größten Theile durch vorhandene anderweite Kalisalze zu Weinstein gebunden werden. Doch findet sich in Weinen von geringer Qualität oft noch 0·01 bis 0·059 % freie Weinsäure vor.

Technische Gewinnung von Weinsäure und weinsauren Salzen. Weinsäure und weinsaure Salze (Tartrate) werden fast ausschließlich aus Rückständen von der Weinbereitung gewonnen, hauptsächlich aus dem rohen Weinstein, dann aus Weinhefe und aus Trestern u. s. w. In der Regel wird das weinsäurehaltige Rohmaterial zunächst zur Herstellung von weinsaurem Calcium verwendet, aus welchem man dann Weinsäure und Tartrate gewinnt. — Der Traubensaft enthält bekanntlich als wesentlichen Bestandtheil für die Weinbildung den Traubenzucker. Fügt man Hefe zum Most, so vergährt diese

---

1) Vgl. C. A. Bischoff im Jahrb. d. Chemie 1891 S. 123, 170. — 1899 S. 96.

2) Berl. Ber. 16. 1883 S. 1019.

Zuckerart unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Alkohol. Dadurch daß die Flüssigkeit alkoholisch wird, vermindert sich die Löslichkeit der im Moste noch enthaltenen Salze, und sie scheiden sich ab, den Rohweinstein bildend. Neben seinen Hauptbestandtheilen, dem sauren Kalium- und dem neutralen Calciumtartrat, enthält derselbe noch verschiedene andere Salze, sowie zahlreiche Verunreinigungen. Der Gehalt an saurem weinsauren Kalium schwankt zwischen 17 und 88 %, der an weinsaurem Calcium zwischen 0 und 46 %. Der Rohweinstein wird zerkleinert und mit Wasser und etwa 20 bis 25 % vom Weinsteingewicht an roher Salzsäure (20 bis 22 ° B) vermischt, worauf man durch Einleiten von Dampf erhitzt. Hierdurch geht ein guter Theil des sauren Kaliumtartrats in Lösung. Man fügt nun so viel Kalkmilch zu, daß die saure Reaction der Flüssigkeit fast ganz verschwindet. Es geht hierbei das saure Kaliumtartrat in neutrales weinsaures Kalium, welches sich auflöst, und weinsaures Calcium, welches ausfällt, über: (1) $2\ (CHOH)_2\ COOK\ COOH + Ca(OH)_2 = (CHOH)_2\ (COOK)_2 + (CHOH)_2\ (COO)_2\ Ca + 2\ H_2O$. Das gelöste Kaliumtartrat wird durch Gyps oder Chlorcalcium ausgefällt: (2) $(CHOH)_2\ (COOK)_2 + CaCl_2 = (CHOH)_2\ (COO)_2\ Ca + 2\ KCl$. Alle Weinsäure befindet sich jetzt im Niederschlag, den man abfiltrirt, auswäscht und mit einem mäßigen Ueberschuß von Schwefelsäure zersetzt: (3) $(CHOH)_2\ (COO)_2Ca + H_2SO_4 = (CHOH)_2(COOH)_2 + CaSO_4$. Vom Gyps filtrirt man auf Filterpressen ab. Das Filtrat ist eine unreine Weinsäurelösung, die man am besten bei Temperaturen unter 80 ° C concentrirt (im Wasserbade oder in Vacuumpfannen). Bei etwa 30 ° B scheidet sich vorher noch gelöster Gyps aus, von dem man die Flüssigkeit abzieht, um sie auf 42 bis 43 ° B zu bringen. Alsdann beginnt bei Abkühlung die Weinsäure auszukrystallisiren. Sind die Krystalle noch gefärbt, so muß man sie umkrystallisiren. — B. J. Grotjean macht darauf aufmerksam, daß die Reaction (2), falls sie (statt mit Chlorcalcium) mit Gyps durchgeführt werde, umkehrbar sei.[1] Es würde hierbei zunächst weinsaures Calcium und schwefelsaures Kalium entstehen. Ersteres ist aber in überschüssiger Lösung des letzteren zu Kaliumcalciumtartrat löslich, aus welcher Lösung erst ein starker Gypsüberschuß

1) Dingl. polyt. Journ. 250. 1883 S. 371.

alle Weinsäure fällen würde. — L. H. Friedberg schlägt folgendes Verfahren zur Reindarstellung von Weinsäure vor.[1]) Dünne Kalkmilch wird zum Sieden erhitzt, worauf man den gepulverten Rohweinstein in Portionen einträgt. Es soll weinsaurer Kalk und Kalilauge entstehen: (4) $(CHOH)_2$ COOH COOK $+ Ca(OH)_2 = (CHOH)_2(COO)_2Ca + KOH + H_2O$, während gleichzeitig Ammoniak entweicht, der aus stickstoffhaltigen organischen Verunreinigungen stammt. Nach zweistündigem Kochen verdünnt man, neutralisirt mit Salz- oder Schwefelsäure genau und läßt 12 Stunden in Ruhe stehen. Der weinsaure Kalk wird dann in üblicher Weise durch Filterpressen vom Filtrat getrennt; letzteres soll zur Gewinnung der Kalisalze dienen. Die Preßkuchen werden durch Schwefelsäure in der Kälte zersetzt, die Weinsäurelösung aber wird nach der Trennung vom Gyps am besten nochmals mit Kalk gefällt, wobei ein gelber krystallinischer Niederschlag entsteht. Diesen zersetzt man abermals mit Schwefelsäure und bringt die Weinsäurelösung zur Krystallisation, die allerdings noch von brauner Farbe sein soll. Deshalb müssen die Krystalle nochmals gelöst werden, worauf man die Lösung (24 bis 25 ⁰ B) mit Knochenkohle entfärbt und nunmehr aus ihr farblose und reine Weinsäurekrystalle erhält. — Interessant ist der Vorschlag von G. Scarlata, den rohen Weinstein sogleich durch Kieselflußsäure zu zersetzen: (5) $2(CHOH)_2$ COOH COOK $+ H_2SiF_6 = 2(CHOH)_2(COOH)_2 + K_2SiF_6$ und (6) $(CHOH)_2(COO)_2Ca + H_2SiF_6 = (CHOH)_2(COOH)_2 + CaSiF_6$ [2]). Das Kieselfluorkalium fällt fast vollständig aus, und der gelöste Antheil wird bei der Concentration ausgeschieden; dagegen bleibt das Kieselfluorcalcium sammt der Weinsäure in Lösung. Setzt man zur letzteren einen kleinen Schwefelsäureüberschuß, so fällt Gyps aus und Kieselflußsäure geht in die Lösung, die mau nach der Filtration bis zur Krystallisation der Weinsäure concentrirt. Das Kieselfluorkalium soll durch Schwefelsäure zersetzt und das entweichende Fluorsilicium in Wasser geleitet werden, mit dem es sich zu gallertförmiger Kieselsäure und Kieselflußsäure umsetzt: $K_2SiF_6 + H_2SO_4 = 2HF + SiF_4 + K_2SO_4$ und $3SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiF_6$. Das in

1) Chem. Ind. 6. 1883 S. 235.
2) Chem. Centralbl. 1899¹ S. 1302. — Chem. News 79. 1899 p. 296.

Lösung gebliebene Kaliumsulfat soll gewonnen werden und einen Theil der Fabrikationskosten decken. — Schmitz und Tönges wollen das zerkleinerte Rohmaterial erst mit Wasser auskochen, dann mit einer Lösung von kohlensauren Alkalien extrahiren und schließlich die Lösung (die bei Verwendung ausreichender Alkalicarbonatmengen neutrales weinsaures Alkali enthalten würde) durch unterchlorigsaures Alkali entfärben [1]). Aus der farblosen Lösung soll dann das reine weinsaure Calcium mit Hülfe von Chlorcalcium ausgefällt werden (DRP. 90413). Th. Gladysz schlägt folgendes Verfahren vor (DRP. 116090) [2]): Die Lösung der weinsauren Salze soll in der Kälte durch Salzsäure bewirkt werden und gesättigt sein, worauf man eine genau auf das saure weinsaure Kalium berechnete Menge von saurem schwefligsauren Natrium in concentrirter Lösung (35 bis 36° B) zusetzt. Es fällt jetzt Kaliumbitartrat aus. Sollte man gleichzeitig die Weinsäure des Calciumtartrats als saures weinsaures Kalium in die Ausscheidung bringen wollen, so müßte man ein diesem Weinsäurebetrage entsprechendes Quantum Chlorkalium und Natriumbisulfit hinzufügen. Eine andre Arbeitsweise wäre die, die salzsaure Lösung zunächst mit Kalk zu versetzen, bis alle Weinsäure in Form von saurem weinsauren Kalk in Lösung gegangen wäre und alsdann in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure einzuleiten. Setzt man schließlich Chlorkalium zu, so fällt körniger reiner Weinstein aus. — Verniere macht darauf aufmerksam, daß die Mutterlaugen von der Verarbeitung des rohen Weinsteins auf reinen Weinstein und des letzteren auf Cremor tartari namentlich, wenn man sie wiederholt zu Weinsteinextraction benutzt, viel neutrales weinsaures Kalium enthalten [3]). Dieses muß man durch Zugabe der richtigen Schwefelsäuremenge wieder in saures Salz verwandeln. Zur Umwandlung des weinsauren Calciums in saures weinsaures Kalium empfiehlt Verniere ferner, auf 2 Gramm Calciumtartrat 1½ Gewthl. Schwefelsäure von 49° B und 1 Gewthl. Kaliumsulfat hinzuzufügen und zu kochen. Werden nur Hefe und Auskochrückstände in dieser Weise verarbeitet, so bleibt ein Theil der Chemikalien in Lösung, daher man diese Mutterlaugen ohne Weiteres zur Extraction eines Ge-

1) Chem. Ztg. 21. 1897. S. 160.
2) Ebendas. 24. 1900 S. 1067.
3) Chem. Centralbl. 18. 1887 S. 262.

misches aus Hefenweinstein, Hefe und Auslaugrückständen verwendet, in welchem Gemische der Weinstein ein Viertel des Gesammtgewichts ausmachen soll.

Damit wären wir zur Gewinnung von Weinsäure oder Tartraten aus Hefe gelangt. Bei der Gährung des Traubensaftes scheidet sich eine beträchtliche Menge von Hefe als Schaum oder Bodensatz ab. Diese Ausscheidungen, „Weingeläger" genannt, werden in irgend einer Weise abgepreßt (ev. erst, nachdem noch einmal Wasser über ihnen abdestillirt worden ist) und enthalten dann im trockenen Zustande bis zu 66 % weinsaure Salze, wie solche den rohen Weinstein bilden. Die Weinhefe wird gewöhnlich nach dem Verfahren von Dietrich und Schnitzer verarbeitet. Die Hefe ist nicht filtrirbar, ihrer schleimigen Beschaffenheit wegen. Deshalb kocht man sie bis zu 6 Stunden lang unter einem Druck von vier bis fünf Atmosphären, wobei Schleim- und Eiweißstoffe gerinnen und die Hefe filtrirbar wird. Der Inhalt des Kochers wird in einen Rührbottich abgelassen, der mit Wasser und soviel 21 bis 22grädiger roher Salzsäure beschickt ist, als die Hefe dem Gewichte nach Weinstein enthält. Es entsteht ein Brei, der durch Filterpressen geht und auch hierin ausgewaschen wird. Die ablaufende Lösung wird dann mit Kalk oder kohlensaurem Kalk neutralisirt, worauf man auf weinsauren Kalk weiter verarbeitet. Man erhält hierbei ein wesentlich reineres Produkt, als aus Rohweinstein. — Eine wesentlich andere Arbeitsweise hat Th. Gladyß vorgeschlagen (DRP. 37 352, 42 485), die er dann, wie oben (S. 355) erwähnt, auch für andre weinsäurehaltige Materialien angewendet wissen will[1]). Nach seinen Angaben löst sich weinsaures Calcium völlig auf, wenn man es mit Wasser übergießt und dann schweflige Säure einleitet; erhitzt man aber hierauf die Lösung bis 90 oder 100 °, so entweicht Schwefeldioxyd und krystallinisches Calciumtartrat fällt aus. Beim Einleiten von SO_2 in Lösungen von Weinstein soll in der Kälte saures Kaliumsulfit und freie Weinsäure entstehen, die beide löslich sind, beim Erhitzen aber die schweflige Säure durch die Weinsäure wieder ausgetrieben werden. Bringt man Lösungen von saurem oder neutralem Kaliumtartrat mit einer Lösung von Calciumsulfit und Schwefel-

1) Dingl. polyt. Journ. 263. 1887 S. 98.

dioxyd in Wasser zusammen, so soll weinsaurer Kalk ausfallen und saures Kaliumsulfit in Lösung gehen. Die betreffenden Gleichungen wären für gewöhnliche Temperatur:

$$(7)\ (CHOH)_2(COO)_2Ca + 2H_2O + 2SO_2 = (CHOH)_2(COOH)_2 + Ca(HSO_3)_2$$

$$(8)\ (CHOH)_2COOHCOOK + H_2O + SO_2 = (CHOH)_2(COOH)_2 + KHSO_3.$$

$$(9)\ (CHOH)_2(COOK)_2 + Ca(HSO_3)_2 = (CHOH)_2(COO)_2Ca + 2KHSO_3.$$

Die beiden ersten Gleichungen sind umkehrbar, verlaufen nämlich bei etwa 100° von rechts nach links. Die praktische Anwendung der gegebenen chemischen Reactionen wäre nun die folgende. Die getrocknete und zerkleinerte Hefe wird mit dem 6 bis 16fachen Gewichte an Mutterlauge aus einer vorangehenden Verarbeitung vermischt, bis ein Brei entstanden ist. In diesen leitet man unter Rühren so lange in der Kälte Schwefeldioxyd ein, bis alle Basen in Bisulfite verwandelt sind. Hierauf zieht man die Lösung ab, die 8 bis 10° B haben soll, und erwärmt sie nach und nach bis 100°. Es fällt weinsaurer Kalk aus, und zwar vollständig. Sobald die Temperatur von 100° erreicht ist, läßt man die Lösung vollständig vom Niederschlag ab und erhält aus ihr bei Abkühlung Krystalle von saurem weinsauren Kalium. Die Verwendung der Mutterlauge dieser Krystalle wurde schon erwähnt. Der krystallisirte Weinstein wird in kochendem Wasser gelöst und mit der nöthigen Menge einer Lösung von Calciumsulfit und Schwefeldioxyd (also von Calciumbisulfit) versetzt, worauf weinsaurer Kalk ausfällt. Das in Lösung verbleibende Kaliumsulfit soll durch Kalk ätzend gemacht werden, wobei man 90% des Kalis wieder gewinnen soll. Nach P. Kienlen wird das Verfahren von Gladysz seit 1889 mit gutem Erfolg in der Fabrik von M. Legré u. Co in Montredon (1000 t Jahresproduction) angewendet [1]). — Was an dem Patente von H. Rasch neu ist, läßt sich nicht leicht sagen (DRP. 92650) [2]). Darnach soll nämlich die Weinhefe durch Dampf getrocknet werden (wobei alle Bakterien zu Grunde gehen), worauf man sie mit kaltem Wasser anrührt, mit Kalkmilch oder Kreide genau neutralisirt

1) Chem. Ztg. 21. 1897 S. 1084.
2) Ebendas. S. 605.



und endlich mit so viel Chlorkalium oder Gyps versetzt, daß ein unlösliches Kalksalz ausfällt. Letzteres wird durch Auswaschen von Kalisalzen befreit und durch Schwefelsäure zersetzt.

Das dritte Verfahren ist die Gewinnung von Weinsäure oder Tartraten aus Trestern. Unter Trestern oder Trebern versteht man die beim Auspressen der Trauben auf der Presse verbleibenden Rückstände (hauptsächlich Schalen, Kerne, Stiele u. s. w.). In ihnen ist neben Traubensaft noch ein ziemlicher Betrag weinsaurer, sowie anorganischer Salze enthalten. Sollen die Trester direct auf Weinsäure verarbeitet werden, so übergießt man sie mit verdünnter Schwefelsäure und kocht einige Stunden lang, wodurch die Weinsäure frei gemacht und in Lösung übergeführt wird. Aus dem Filtrat scheidet man dann in gewöhnlicher Weise Calciumtartrat ab.

Wird der Wein behufs der Spiritusgewinnung oder dgl. m. destillirt, wozu man in der Regel den ungeklärten vergohrenen Most (die weingare Maische) benutzt, so hinterbleibt in der Destillirblase die Hefenschlempe oder Vinasse. Dieselbe kann durch Verkohlen und Einäschern auf Pottasche verarbeitet werden, denn sie enthält weinsaure Salze und andre Kalisalze, organischer Säuren, die beim Verbrennen Kaliumcarbonat hinterlassen. In der Regel wird sie aber zur Gewinnung von Calciumtartrat verwerthet. Wird die Vinasse mit Wasser angerührt und mit Kalk übersättigt, so fällt nach Ch. Ordonneau aller Weinstein aus[1]). Sind die Vinassen nicht zu sauer, so genügt dem gleichen Zwecke oft schon ein Viertel der theoretischen Kalkmenge. Aber die Fällung mit Kalk und Chlorcalcium ist nicht vortheilhaft, weil hierbei auch äpfelsaures Calcium entsteht. Dieses löst sich ziemlich reichlich in Chlorcalciumlösung und bewirkt dann durch Einwirkung auf die gefällten Tartrate auch eine theilweise Auflösung der Tartrate in Form von tartroäpfelsauren Salzen. Diese bilden sich leicht in neutraler, dagegen nicht in stark saurer Flüssigkeit; und diese Eigenthümlichkeit kann man zur rationellen Verarbeitung der Hefenschlempe verwerthen. Man giebt nämlich nur so viel Kalk zu, daß die Flüssigkeit noch sauer bleibt, und hält die Temperatur auf 50 bis 60°. Schließlich decantirt man heiß, wobei ein ziemlich reiner weinsaurer Kalk

1) Bull. Soc. Chim. 9. 1893 p. 66.

(mit nur 5 bis 6 % äpfelsaurem Kalk) hinterbleibt. Würde man die Arbeit in der Kälte ausführen oder die Flüssigkeit vollständig erkalten lassen, so käme auch die Hauptmasse des Calciummalats in den Niederschlag.

E. Comboni macht darauf aufmerksam, welche ungeheuren Mengen Weinstein in den Trestern italienischer Trauben stecken, die durchschnittlich 2 % rohen Weinstein enthalten; er berechnet nämlich den Gesammtwerth auf jährlich über 19 Millionen Mark[1]). Sollen die Trester erst einer Destillation unterworfen werden, so empfiehlt er, der besseren Weinsteinausbeute wegen, das Abtreiben über directem Feuer. — Die Behauptung Naquets, daß man durch Oxydation von Stärke mit nascirender Salpetersäure eine Ausbeute von 56 bis 64 % der verwendeten Stärke an Weinsäure erhalten könne, hat sich als unhaltbar erwiesen; wäre sie richtig, dann würde jede andere Art der Weinsäurefabrikation unrentabel sein.

Eigenschaften der Weinsäure. Nach Untersuchungen von J. Koblic enthalten reine Weinsäuren des Handels, die pharmaceutischem und ähnlichen Gebrauche dienen sollen, oft Blei (in 10 Proben 0,0003 bis 0,02 %), ferner Eisen und Kalk in Form von Sulfaten, auch wohl geringe Mengen von freier Schwefelsäure[2]). Der Bleigehalt stammt aus den verbleiten Zersetzungsgefäßen für Calciumtartrat. — Die Löslichkeit der Weinsäure in Wasser wurde von E. Leidié untersucht[3]); der tabellarischen Uebersicht sind die folgenden Zahlen entnommen:

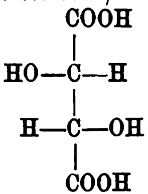
100 g Wasser lösen:

bei ° C	Rechts- oder Linksweinsäure	Wasserfreie Traubensäure	Wasserhaltige Traubensäure
0	115·04 g	8·16 g	9·23 g
15	132·20 „	14·97 „	17·07 „
20	139·44 „	18·00 „	20·60 „
50	195·00 „	50·00 „	59·54 „
100	343·35 „	137·80 „	184·91 „

Die Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur ist also bei der Traubensäure viel größer als bei der Weinsäure; letztere besitzt dafür eine erheblich höhere absolute Löslichkeit. — Eine

1) Jahrb. d. Chemie 2. 1893 S. 382.
2) Chem. Ztg. 23. 1899 Rep. S. 226
3) Compt. Rend. 95. 1882. p. 87.

Zersetzlichkeit von Weinsäurelösung im Sonnenlicht bei Gegenwart von Uranoxyd hat W. Seekamp beobachtet[1]). Die Weinsäurelösung soll fünfprocentig sein und 1 % Uranoxyd gelöst enthalten. Es tritt alsbald Gasentwicklung und Grünfärbung der Flüssigkeit (in Folge der Bildung von Uranoxydul) auf. Nach einigen Monaten wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt Aldehyd, der Rückstand Wein-, Aepfel-, Bernsteinsäure. Die Gegenwart von Propionsäure konnte nur wahrscheinlich gemacht werden. Offenbar entstehen zuerst Oxalsäure und eine, Kupfersalzlösung reducirende Substanz $C_2H_4O_2$. Die Oxalsäure zerfällt dann in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Das Kohlenoxyd reducirt einen Theil der Weinsäure zu Aepfel- und Bernsteinsäure, und erstere zerfällt theilweise in Aldehyd und Oxalsäure. Die Bernsteinsäure dürfte Kohlen- und Propionsäure liefern. — Wie schon S. 347 erwähnt wurde, kommt nach E. Fischer der Rechtsweinsäure die Formel



zu[2]). Der experimentale Nachweis der Richtigkeit dieser Formel beruht auf dem Abbau der Rhamnose (einer Zuckerart $C_6H_{12}O_6$) über die Methyltetrose $C_5H_{10}O_4$, zur Rechtsweinsäure $C_4H_6O_6$. — Ueber die Umwandlungen der Weinsäuren hat A. Hollmann Studien angestellt[3]) Wird Rechtsweinsäure mit Salzsäure in geschlossenem Raume lange Zeit auf 109 bis 155° erhitzt, so entsteht vorwiegend inactive Weinsäure und erst bei 155° daneben auch in bemerkenswerther Menge Traubensäure. Beim Erhitzen von Traubensäure mit Salzsäure auf 140° entsteht vorwiegend inactive Weinsäure; inactive Weinsäure wird unter gleichen Umständen nur verhältnißmäßig wenig in Traubensäure verwandelt. Auch mit Natronlauge giebt Rechtsweinsäure bei 180° zunächst überwiegend inactive Weinsäure; bei fort-

1) Lieb. Ann. 278. 1894 S. 373.
2) Berl. Ber. 29. 1896 S. 1377.
3) Chem. Ztg. 22. 1898 Rep. S. 134.

gesetztem Erhitzen vermehrt sich aber die Menge der Traubensäure bis zum Ueberwiegen derselben. Man kann auf diese Weise leicht Weinsäure in Traubensäure umwandeln. — Nach A. Brion werden die Weinsäuren im thierischen Organismus theilweise oxydirt, jedoch in verschiedenem Grade[1]). Am vollständigsten scheint die Oxydation bei Links- und inactiver Weinsäure zu sein, viel geringer bei Rechtsweinsäure und am geringsten bei Traubensäure. Dieses verschiedene Verhalten wird auf die verschiedene Configuration der stereoisomeren Weinsäuren zurückgeführt.

Eine empfindliche Reaction auf Weinsäure wird von E. Mohler empfohlen[2]). Man soll 1 g Resorcin in 100 g Schwefelsäure von 66° B auflösen, dann die auf Weinsäure zu prüfende Substanz damit übergießen und langsam ohne Umrühren auf 125° erhitzen. Es tritt alsdann eine schöne Violettfärbung auf, welche durch Bernstein-, Aepfel-, Citronen-, Benzoësäure u. s. w. nicht hervorgerufen wird. Fehlen müssen bei dieser Reaction Nitrate, Nitrite und durch Schwefelsäure verkohlbare Stoffe. Nach E. Pinerna ist eine Lösung von β-Naphtol in Schwefelsäure zum Nachweis der Weinsäure geeignet, insofern sie mit Weinsäure in der Kälte eine blaue, in der Hitze eine grüne Lösung liefert; Citronen- und Aepfelsäure verhalten sich wenigstens in der Hitze anders[3]). J. Wolff entscheidet sich aber für die Mohler'sche Reaction[4]). Auf die ausführlichen Angaben über die quantitative Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials, welche J. Schäfer gemacht hat, sowie die hierüber geführten Controversen kann nur verwiesen werden[5]).

Weinsaure Salze. Das wichtigste weinsaure Salz ist das saure weinsaure Kalium oder der Weinstein $(CHOH)_2COOH\ COOK$, dessen feinste reinste Sorte, ein blendend weißes krystallinisches Pulver, als Cremor tartari in den Handel kommt. Uebrigens giebt es nach F. Dietze recht gut aussehende Weinsteinsorten im Handel, die doch nur 70 bis 80 % des Salzes

1) Chem. Ztg. 22. 1898 Rep. S. 221.
2) Bull. Soc. Chim. (3) 4. 1890 p. 728.
3) Chem. News 75. 1897 p. 61.
4) Chem. Ztg. 23. 1899 Rep. S. 313.
5) Ebendas. 22. 1898 S. 255, 269, 321, 351, 404, 427, 428.

enthalten, dessen Namen sie tragen[1]). Die Löslichkeit des Weinsteins ist von Ch. Blarez untersucht worden, der hierfür die Formel $W = 0{\cdot}351 + 0{\cdot}0015\,t + 0{\cdot}00055\,t^2$ aufstellte (W = g Weinstein in 100 g Lösung, t = Temperatur)[2]). Bei gewöhnlicher Temperatur soll Weinstein in einer Mischung von 100 g Alkohol (90 proc.), 900 g Wasser, 4 g Kaliumsulfat und 2 g Weinsäure völlig unlöslich sein. — Die Löslichkeit des Weinsteins in Alkohol hat W. H. Wenger untersucht und für 25° wie folgt ermittelt:

1 l gesättigte Weinsteinlösung in	90	50	30	20	10 proc.
Alkohol enthält g Weinstein	0·15	0·79	1·96	3·01	4·51

während die bei 25° gesättigte wässrige Lösung im Liter 5·75 g Weinstein enthielt[3]). — Ueber Löslichkeit des Weinsteins in Säuren haben W. Ostwald und O. Hücke gearbeitet und für Normalsäuren bei 20° die Regel bestätigt gefunden, daß sie den Affinitätsconstanten der verdünnten Säuren proportional ist[4]). Jede Säure zerlegt aber den Weinstein proportional zu ihrer Menge und ihrer Affinität, und erst die Zersetzungsprodukte (Weinsäure und Kalisalz) lösen sich auf. Es handelt sich also um eine sog. chemische Auflösung. Interessant ist, daß Essig-, Propion- und Buttersäure etwas weniger Weinstein lösen, als Wasser thun würde. Die größte Löslichkeit zeigte der Weinstein in Salpeter- und Methylschwefelsäure, wesentlich geringere in Schwefelsäure und die kleinste in den drei genannten organischen Säuren. — Nach G. Baudran unterscheiden sich natürlicher und künstlicher Weinstein in mehreren physikalischen Eigenschaften[5]). Der künstliche, aus Weinsäure + neutralem weinsaurem Kalium erhalten, krystallisirt leichter, als der natürliche; er besitzt ein geringeres Drehungsvermögen ($\alpha_D = + 13^0\,20'$), als der natürliche. 1 Theil des künstlichen Weinsteins löst sich in 270 Theilen kalten oder 22 Theilen siedenden Wassers. — Die Einstellung von Laugen und Säuren zur Titration mit Hülfe von Weinstein ist zuerst von H. Bornträger, weiterhin von A. Bornträger, Heidenhain, Ch. L.

1) Chem. Ztg. 21. 1897 Rep. S. 119.
2) Compt. Rend. 112. 1891 p. 434.
3) Chem. Centralbl. 1893¹ S. 342.
4) Journ. f. prakt. Chemie 137. 1884 S. 49.
5) Ann. Chim. (7) 19. 1900 p. 536.

Parsons u. A. empfohlen worden[1]). Es beruht diese Empfehlung darauf, daß es erstens leicht ist, chemisch reinen Weinstein herzustellen, zweitens dieser sich als völlig unveränderlich bei der Aufbewahrung im trocknen Zustande (nicht in Lösung!) erweist, und endlich drittens durch vorsichtiges Calciniren sich in ein genau feststehendes Quantum Potasche verwandeln läßt, das zur Säureeinstellung dient. Zur Reindarstellung benutzt man den reinsten Cremor tartari des Chemikalienhandels und kocht ihn mehrere Stunden lang mit einer Mischung aus 1 Theil Wasser und 0·1 Theil Salzsäure (D = 1·13), worauf man präcipitirt, auswäscht, aus reinem Wasser umkrystallisirt und bei 100° sorgfältig trocknet. Es muß dann eine Gewichtsmenge Weinstein ebensoviel Normallauge absättigen, als die daraus hergestellte Potasche Normalsäure neutralisirt.

Das weinsaure Kalium-Natrium $(CHOH)_2COONa$ $COOK + 4H_2O$, auch Seignette- oder seltener Rochellesalz genannt, giebt mit Ferri- und Cuprisalzen klare Auflösungen, aber nach H. N. Warren auch mit Ferrosalzen (tiefgrün)[2]). Es lösen sich ferner in Seignettesalzlösung auf die frischgefällten Hydroxyde von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom und Aluminium, sowie in heißen concentrirten Lösungen des Salzes die Hydroxyde von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und in siedenden Seignettesalzlösungen die Hydroxyde von Wismuth und Zinn. Dagegen scheint Cadmiumhydroxyd darin unlöslich zu sein. — Am weinsauren Rubidium hat G. Wyrouboff die höchst auffallende Beobachtung gemacht, daß die Krystalle desselben im entgegengesetzten Sinne den polarisirten Lichtstrahl ablenken, wie ihre Lösungen[3]). — Nach J. Hanus ist Mercurotartrat $(CHOH)_2(COOHg)_2$ in neutralen Flüssigkeiten unlöslich, daher man neutrale Tartratlösungen mit Mercuronitrat quantitativ fällen kann[4]). — K. Ulsch hat die Beobachtung gemacht, daß Eisen in einer Weinsäurelösung mehr Wasserstoff entwickelt (nämlich doppelt soviel), als der

1) Chem. Ztg. 5. 1881 S. 519. — Ztschr. f. analyt. Chemie 25. 1886 S. 333. — 31. 1892 S. 43. —. 32, 1893 S. 452. — Ztschr. f. angew. Chemie 1894 S. 54. — 1900 S. 975.

2) Chem. News. 57. 1888 p. 223.

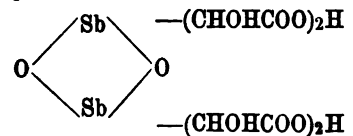
3) Jahrb. d. Chemie 5. 1895 S. 144.

4) Chem. Ztg. 23. 1899. Rep. S. 130.

Substitution der beiden Säurewasserstoffatome entsprechen würde [1]). Dies, wie die Analyse des Eisentartrats sprechen dafür, daß die Verbindung die Formel $(CHO)_2Fe(COO)_2Fe$ besitzen dürfte. — Besonders interessante Verbindungen der Weinsäure sind die Antimontartrate und die Brechweinsteine. Es liegen denn auch zahlreiche Arbeiten über diese Salze vor, die zu dem Resultate führen, daß es sich hier um Salze complexer Weinsäuren handelt. Unter complexen Salzen versteht man solche, die im allgemeinen Doppelsalze zu sein scheinen, aber in Lösung andre Reactionen, als diese, zeigen und somit nicht in die gewöhnlichen Jouten zerlegt sind. So z. B. erscheint das Kobalticyankalium als Doppelsalz $3KCN, Co(NC)_3$, liefert aber nicht die Reactionen von $K^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ und $(CN)'$, sondern vielmehr von $K^{\cdot}$ und $[Co(CN)_6]'''$. Es ist also das Salz einer complexen Säure $H_3Co(CN)_6$, der Kobalticyanwasserstoffsäure. Andre Beispiele liefern die Ferro- und Ferricyanide u. s. w. In ähnlicher Weise scheint nun auch eine tartrantimonige Säure zu existiren, wie die weitere Besprechung ergeben wird. Nach F. W. Clarke und Ch. Evans löst sich Antimontrioxyd leicht in wässriger Weinsäure auf [2]). Sättigt man hierbei die Lösung mit Sb_2O_3, so resultirt eine Lösung, welche keine Krystalle ausscheidet, vielmehr beim Eindampfen eine amorphe gummiartige Masse hinterläßt. Je größer dagegen der Weinsäureüberschuß in der Lösung ist, desto leichter erhält man rosettenförmig gruppirte Nadeln. Die Reindarstellung dieser Verbindungen ist allerdings nicht leicht; doch wurde eine Antimontriweinsäure $[(CHOH)_2COOH]_3(COO)_3Sb + 4\,H_2O$ isolirt, ein Antimonhydroxyd $Sb(OH)_3$, in welchem die drei Wasserreste durch den einwerthigen Weinsäurerest $(CHOH)_2(COOHCOO)$ vertreten sind, der in den sauren Tartraten auftritt. Diese Verbindung bildet Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen und wie eine schwache Säure verhalten. Fällt man ihre Lösung mit Alkohol, so scheidet sich neutrales weinsaures Antimon $[(CHOH)_2(COO)]_3Sb_2 + 6\,H_2O$ ab, also ein Antimonoxyd Sb_2O_3, in welchem die drei Sauerstoffatome durch den zweiwerthigen Weinsäurerest substituirt sind. Die Verbindung ist in Wasser löslich und wird durch Soda erst in der

1) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 658.
2) Berl. Ber. 16. 1883 S. 2379. — Chem. News 49. 1884 p. 28.

Hitze zerlegt. Der oben erwähnte amorphe Rückstand, der beim Eindampfen der gesättigten Lösung von Sb_2O_3 in Weinsäure hinterbleibt, ist wahrscheinlich eine Antimontriweinsäure $[(CHOH)_2(COOH)]_2(COO)_2Sb(OH)$. Aus der Lösung der Verbindung wird durch Alkohol ein basisch weinsaures Antimon $[(CHOH)_2(COO)_2]_2SbO$ gefällt. Dasselbe ist in Wasser löslich, geht aber bei 170° in $(CHOH)(CHO)(COO)_2Sb$ oder $C_4H_3O_6Sb$ über. Man wird also wohl richtig gehen, wenn man zwei Reihen von weinsauren Antimonverbindungen annimmt: Die eine leitet sich von $Sb(OH)_3$ ab und umfaßt die Antimondi- und -triweinsäure; die andere gehört zu Sb_2O_3 und umfaßt das basische und neutrale weinsaure Antimon. In keiner dieser Verbindungen (etwa das basisch weinsaure Antimon ausgenommen) liegt ein Grund zur Annahme eines Radicals Antimonyl $(SbO)^I$ vor. Selbst im Brechweinstein braucht man ein solches nicht anzunehmen, kann vielmehr denselben von einer tartrantimonigen Säure



herleiten; das Kalisalz wäre dann der Brechweinstein (mit 1 H_2O krystallisirend). — Nach Guntz liefert die mit Sb_2O_3 gesättigte Weinsäurelösung beim Eindampfen einen nicht krystallisirenden Syrup, der schließlich beim Erkalten eine amorphe harte Masse hinterläßt[1]). Aus dieser sind durch Behandeln mit Alkohol krystallinische Täfelchen eines Antimonbitartrats zu erhalten, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_8H_{12}(Sb_2O_3H_2O)O_{10}$ entsprechen soll (?). Die Verbindung soll sich langsam in kalter Weinsäurelösung auflösen. Läßt man eine siedend gesättigte Antimontrioxyd-Weinsäurelösung einige Monate stehen und dampft sie dann ein, so liefert sie gute Krystalle. Aber die Weinsäurelösung nimmt in der Hitze weniger Sb_2O_3 auf als in der Kälte. Dem Antimonoxyd ist eigenthümlich, daß es niemals beide Säurewasserstoffe der Weinsäure gleichzeitig neutralisirt. Aus Brechweinstein in Lösung

1) Ann. Chim. (6) 13. 1888 p. 388.

fällt eine stärkere Säure niemals $Sb(OH)_3$. Mit Salzsäure entsteht z. B. zunächst Chlorkalium und Antimonbitartrat, welch letztere Verbindung sich hydrolytisch in Weinsäure und basisches Antimontartrat zerlegt. Letzteres setzt sich mit der Salzsäure unter Abscheidung von $Sb_4O_5Cl_2$ um. Kalilauge fällt aus Brechweinsteinlösung Antimonoxyd, das zum Theil mit der Lauge in Kaliumantimonit übergeht, und weinsaures Kali bleibt in Lösung. — Die verschiedenen Theorien über die Brechweinsteine laufen nach P. Adam alle auf die Frage hinaus, ob die Hydroxyde von Antimon, Eisen, Bor u. s. w. in diesen Verbindungen als Säuren oder Basen wirken [1]. Es ist zuerst von Jungfleisch festgestellt worden und wird von Adam bestätigt, daß man sie als Säurebestandtheile anzusehen hat. Was zunächst den Bor- und Arsenbrechweinstein anlangt, (ersterer $(CHOOB)_2(COONa)_2$ von Duve, letzterer $(CHOH)_2$ $COOK\,COO(AsO_2) + 2\frac{1}{2}H_2O$ von Pelouze beschrieben), so ist von ihnen ohne Weiteres anzunehmen, daß die der Borsäure oder arsenigen Säure entstammenden Radicale negativen Charakter tragen. Die Bildung des Borbrechweinsteins und ähnliche Verbindungen, bei denen Wasserstoffatome der Alkoholhydroxyle aus der Weinsäure Substitution erfahren haben, ist als eine Art Esterificirung der Weinsäure anzusehen. Zu ihrer Darstellung muß man ein Salz der Weinsäure mit der betreffenden esterificirenden Mineralsäure kochen. Auch bezüglich des Antimonbrechweinsteins ist Adam der Ansicht, daß das Antimon nicht salzartig, sondern esterartig gebunden sei. Somit faßt er alle Brechweinsteine als Estersalze auf und keinesfalls als Doppelsalze. Die Arsenbrechweinsteine sind übrigens nach G. G. Henderson und A. R. Ewing als Tartrarsenite zu betrachten, d. h. als Salze der allerdings noch nicht isolirten Säure

```
COOH—CH—C(OH)—COOH
      |     |
      O   —As(OH)
```

oder

```
COOH—CH—CH(OH)—COOH
      |
      O—AsO.
```

1) Compt. Rend. 118. 1894 p. 1273.

Ueber complexe Tartrate verbreitet sich auch L. Kahlenberg (siehe unten), der dem Antimonbrechweinstein die Formel $COOK(CHOH)_2COOSb\langle{}^{O}_{O}\rangle SbOOC(CHOH)_2COOK$ zuschreibt, also ihn nicht als Estersalz betrachtet. — Eine genauere Einteilung der Brechweinsteine in Gruppen hat G. Baudran versucht[1]). Läßt man die Oxydhydrate von Antimon, Arsen, Wismuth, Bor, den dreiwertigen Metallen Eisen, Chrom und Aluminium u. s. w. auf Weinstein einwirken, so entstehen die Brechweinsteine. Dieselben sind nun in drei verschiedene Gruppen einzuordnen. Die erste umfaßt die, welche die allgemeine Formel $C_4H_4(MO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ besitzen und bei Wechselwirkung von 2 Mol. Weinsäure mit M_2O_3, H_2O oder $(MOOH)_2$ entstehen. Hierher gehören zunächst die Brechweinsteine des Antimons. Läßt man Weinsäure auf Antimontrioxyd wirken, so können zwei verschiedene tartroantimonige Säuren entstehen, nämlich eine tartromonoantimonige Säure $[CHOH)CHO(SbO)(COOH)_2$ und eine tartrodiantimonige Säure $(CHO(SbO)]_2(COOH)_2$. Die letztere Verbindung wurde von Berzelius als neutrales weinsaures Antimon aufgefaßt, ist aber in Wahrheit noch eine zweibasische Säure; sie liefert mit Kaliumtartrat den gewöhnlichen Brechweinstein. Die Monosäure wie die Disäure existirt in zwei isomeren Formen. Wie sich nämlich (siehe Seite 362) der natürliche und der künstliche Weinstein physikalisch unterscheiden, so auch die mit ihrer Hilfe hergestellten Brechweinsteine, die aber wiederum verschieden ausfallen, je nachdem sie aus Weinstein mit in der Wärme oder in der Kälte hergestellten Antimontrioxyd gewonnen wurden. Der echte Brechweinstein zeigt ein Rechtsdrehungsvermögen (α_D) von $136^0\ 4'$ und löst sich bei 100^0 in 3 und bei 15^0 in 25 Theilen Wasser. In diese erste Gruppe gehört noch der Arsenbrechweinstein $(CHOH)(CHOAsO)(COOH)(COOK)$, der Wismuth- und der Manganbrechweinstein. Die zweite Gruppe entsteht bei Wechselwirkung von 3 Mol. Weinsäure mit 1 Mol. $R(OH)_3$. Hier gehört namentlich die Tartroborsäure $(C_4H_5O_6)_3B + 3H_2O$ und ihr Kaliumsalz, der Borbrechweinstein $(C_4H_4KO_6)_3B + \frac{1}{2}H_2O$ her. Die Glieder der dritten Gruppe bilden sich aus

1) Ann. Chim. (7) 19. 1900 p. 536.

6 Mol. Weinsäure + 1 Mol. $R_2O_3, 3H_2O$. Zu nennen sind der Eisen- und der Aluminiumbrechweinstein nebst den zugehörigen Säuren, deren Formel $(C_4H_5O_6)_6R_2 + 6\ H_2O$ sein würde. L. Paunier macht noch besonders darauf aufmerksam, daß in den Brechweinsteinen der ersten Classe das Antimon, Arsen, Wismuth u. s. w. sich durch die gewöhnlichen, Basen anzeigenden Reagentien nicht nachweisen lassen [1]. Vielmehr müssen diese Verbindungen erst durch Mineralsäuren zersetzt werden. — Durch A. Rosenheim und P. Woge wurde auch Berylliumbrechweinstein hergestellt: $K_2O, 4BeO, 2C_4H_4O_5 + 8\ H_2O$, und es wurde constatirt, daß hierin auch Hydroxylwasserstoff (nicht nur Säurewasserstoff) durch Metall vertreten sei [2]. Wolframweinsaure Salze haben A. Rosenheim und H. Itzig erhalten, denen die Säure $H_2(WO_3)C_4H_4O_6$ zu Grunde liegt, während die Molybdänweinsäure der analogen Formel $H_2(MoO_3)C_4H_4O_6$ entspricht [3]. — Einige andre complexe Tartrate betreffen die Untersuchungen von L. Kahlenberg [4]) und von F. Bullenheimer und E. Seitz, [5]) nämlich das Aluminiumbleitartrat und vor allem die in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Verbindungen. Bleioxyd löst sich beim Kochen mit einer Lösung von neutralem weinsauren Kalium zu einer stark alkalischen Flüssigkeit: $PbO + (CHOH)_2(COOK)_2 = C_4H_3O_6PbK + KOH$. Die gleiche Lösung erhält man auch, wenn man weinsaures Blei in der äquivalenten Menge Kalilauge auflöst. Die Verbindung $C_4H_3O_6PbK$ ist allerdings noch nicht isolirt worden; ihre Molekulargewichtsbestimmung aber ist nach der Gefrierpunktsmethode gelungen, und von ihrer Lösung ist festgestellt, daß sie kaum Bleiionten enthält, wie sie denn auch die gewöhnlichen Basenreactionen auf Blei nicht giebt. Hieraus folgt, daß das Blei im Säurerest stecken muß und das Salz als Kaliumsalz einer Bleiweinsäure angesehen werden muß. Besonders interessant sind aber die Untersuchungen der Fehling'schen Lösung. Dieselbe enthält bekanntlich auf 1 Mol. Kupfersulfat 1 Mol. weinsaures Kalium und ist durch Alkalien

1) Bull. Soc. Chim. (3) 23. 1900 p. 101.
2) Ztschrift. f. anorgan. Chemie 15. 1897 S. 282.
3) Berl. Ber. 33. 1900 S. 707.
4) Ztschr. f. physik. Chemie 17 1895 S. 577.
5) Berl. Ber. 32. 1899 S. 2347. — 33. 1900 S. 817.

in der Kälte nicht fällbar. Gewöhnlich nimmt man an, daß in ihr an Stelle des Wasserstoffs der alkoholischen Hydroxyle aus der Weinsäure Kupfer eingetreten sei. Die Sache scheint aber anders zu liegen. 1 Mol. reines weinsaures Kupfer $(CHOH)_2(COO)_2Cu + 3\,H_2O$ löst sich in etwas mehr als 1 Mol. Kali; aber man braucht doch nur 63 % von der Kalimenge, welche der vorhandenen Weinsäure äquivalent wäre. Hieraus würde zu schließen sein, daß sich Kupfer und Kalium in die Säurewasserstoffatome zweier Weinsäuremoleküle theilen, die beiden Hälften des Salzes aber durch Sauerstoff verbunden sind. Wahrscheinlich steht es mit den bleiweinsauren Kalium ganz analog:

```
 COOK        KOOC      COOK        KOOC
  |            |        |            |
 HCOH        HOCH      HCOH        HOCH
  |            |        |            |
 HCOH        HOCH      HCOH        HOCH
  |            |        |            |
 COOCu—O—CuOOC         COOPb—O—PbOOC
```

Kaliumkupfertartrat $(C_4H_4O_6)_2O(CuK)_2$ — Kaliumbleitartrat $(C_4H_4O_6)_2O(PbK)_2$

Dies würde freilich mit der oben angeführten Formel für das Kaliumtartrat und der Behauptung, daß alkoholische Wasserstoffatome durch Metall substituirt seien, nicht übereinstimmen. Eine Aufklärung dieses Widerspruchs giebt Kahlenberg nicht. Nach Bullnheimer und Seitz soll die gewöhnliche Annahme dahin gehen, die Fehling'sche Lösung enthalte die Verbindung $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2H_2O$ Natriumcuprimonotartrat. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von weinsaurem Kupfer in überschüssiger, carbonatfreier, vierprocentiger Natronlauge bei Temperaturen unter 50°. Aber diese Annahme ist falsch, denn dieses Salz zersetzt sich beim Kochen der Lösung, die Fehling'sche Lösung aber nicht. In der letzteren tritt vielmehr ein Doppelsalz von der Art $C_4H_2O_6Na_4 + C_4H_2O_6CuNa_2 + 13\,H_2O$ auf, welches aus 1 Mol. Monotartrat + 1 Mol. basischem Alkalitartrat besteht und in dem auf 1 Cu 2 Mol. Weinsäure kommen; es ist ein Natriumcupriditartrat. Die Constitution dieses Ditartrats ist NaOOC—HCO—Cu—OCH—COONa + NaOOC—$(CHONa)_2$—COONa. Daß die Alkalien keine Kupferhydroxydfällung in der Fehling'schen Lösung geben,

ist nur durch Bildung einer complexen Cupriweinsäure zu erklären, deren Formel etwa wäre

```
          O—Cu—O
          |    |
HOOC—CH — CH—COOH.
```

Das Natriumkaliumsalz dieser Säure würde dem Salz der Fehling'schen Lösung entsprechen, denn bei ihrer Herstellung wird Seignettesalz, das Natriumkaliumtartrat verwendet. Es ist isolirt worden und besitzt die Formel $C_8H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11\,H_2O$ oder $(CHO)_2Cu(COOK)_2 + (CHONa)_2(COONa)_2 + 11\,H_2O$. Daneben soll noch das Salz $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11\,H_2O$ darin auftreten, dessen Constitution man sich nach der Formel $(CHO)_2Cu(COOK)_2 + CHOHCHOK(COONa)_2 + 11\,H_2O$ denken könnte. In beiden Fällen könnte natürlich die Vertheilung der Kalium- und Natriumatome auch anders angenommen werden. — Uebrigens existirt noch eine dritte Classe von derartigen Tartraten, die man erhält, wenn man eine Kupfertartratlösung so lange mit Alkalicarbonat oder Lauge versetzt, bis sie genau neutral geworden ist. Diese Salze bestehen aus einem Molekül Monotartrat + 1 Mol. basischen Cupritartrat. Sie sind gegen Kohlensäure beständig, was die Mono- und Ditartrate nicht sind.

Die complexen Weinsäuren, die man entweder isolirt oder in Form von Salzen festgestellt hat, wären also die folgenden:

1) Tartromonoantimonige Säure $(CHOH)CHO(SbO)(COOH)_2 = C_4H_5O_6(SbO)$ nach Baudran oder $(CHOH)_4(COOH)_2(COO_2)OSb_2O = C_8H_{10}O_{12}(SbO)_2$ nach Clarke und Evans, sowie nach Kahlenberg.
2) Tartrodiantimonige Säure $[(CHO(SbO)]_2(COOH)_2 = (C_4H_4O_6(SbO)_2$ nach Baudran.
3) Tartrarsenige Säure $(CHO)_2(AsOH)(COOH)_2 = C_4H_4O_6(AsOH)$ nach Henderson und Ewing.
4) Tartrobor- und Tartroaluminiumsäure (Bor-, bez. Aluminiumweinsäure) $[(CHOH)_2COOHCOO]_3M^{III} = (C_4H_5O_6)_3M^{III}$ nach Baudran.
5) Wolfram- und Molybdänweinsäure $(CHO)_2M^{IV}O_3(COOH)_2 = (C_4H_4O_6)M^{IV}O_3$ nach Rosenheim und Itzig.
6) Cupriweinsäure $(CHOH)_4(COOH)_2(COO)_2Cu_2O =$

$(C_4H_5O_6)_2Cu_2O$ nach Kahlenberg (analog eine Bleiweinsäure)
oder $(CHO)_2Cu(COOH)_2 = C_4H_4O_6Cu$ nach Bullnheimer und Seitz.

Darunter sind complexe Säuren, in denen alkoholische Hydroxyle mit metallsubstituirtem Wasserstoff vorkommen, die tartromono- und diantimonige Säure von Baudran, die tartrarsenige Säure, wahrscheinlich die Wolfram- und Molybdänweinsäure, sowie endlich die Cupriweinsäure von Bullnheimer und Seitz.

Weinsäureester. Von J. U. Kreis wird der neutrale Weinsäurephenylester $(CHOH)_2(COOC_6H_5)_2$ als pharmaceutisches Präparat bei Stoffwechselstörungen, namentlich bei Gicht, empfohlen[1]). Er soll hergestellt werden durch Wechselwirkung zwischen Weinsäure und Phenol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (DRP. 101860). Der Ester krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, riecht schwach aromatisch und ist in Wasser unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 101 bis 102°; aber der Ester ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Wasserdämpfen läßt er sich destilliren; in kaltem Alkohol ist er schwer, in heißem leicht löslich und löst sich auch in Aether und Glycerin. Die Lösungen reagiren neutral.

Linksweinsäure. Diese Säure, auch Laevulo- oder Antiweinsäure genannt, wurde von Pasteur entdeckt. Sie wird nach W. Marckwald am besten nach dem etwas modificirten Verfahren von Bremer hergestellt[2]). In eine siedende wässrige Lösung von Traubensäure trägt man die Hälfte des zur Bildung eines sauren Salzes nöthigen Cinchonins $C_{19}H_{22}N_2O$ in kleinen Beträgen nach und nach ein und giebt so viel Wasser zu, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann reines linksweinsaures Cinchonin aus, das nach einigem Stehen abfiltrirt und, wenn man die freie Linksweinsäure haben will, dann durch eine stärkere Säure zerlegt wird. Die Mutterlauge des linksweinsauren Cinchonins liefert bei längerem Stehen Krystalle des rechtsweinsauren Salzes. Man gießt von diesem ab und halbirt die Flüssigkeit. Die eine Hälfte wird mit Ammoniak, die

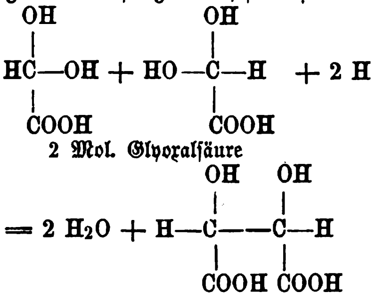
1) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 273.
2) Berl. Ber. 29. 1896 S. 42.

andre mit Natronlauge genau neutralisirt, wobei Cinchonin ausfällt. Die Filtrate vom Cinchonin vereinigt man und concentrirt sie bis zur Krystallisation, worauf man Krystalle von rechtsweinsaurem Ammonium-Natrium erhält.

Traubensäure. Die Traubensäure, auch Paraweinsäure genannt, wurde 1824 von Kestner im rohen Weinstein aufgefunden und von Berzelius 1829 als in der Zusammensetzung mit Weinsäure identisch erkannt. Es war dies eines der ersten Beispiele von Isomerie. Später (1848) wies dann Pasteur nach, daß sich die Traubensäure in gleiche Molekeln Rechts- und Linksweinsäure spalten läßt. Die Traubensäure krystallisirt übrigens mit einem Molekül Wasser im asymmetrischen Systeme, während Rechts- und Linksweinsäure wasserfreie Krystalle des monosymmetrischen Systems bilden. Nach R. Anschütz erhält man durch Oxydation von Fumarsäure $C_2H_2(COOH)_2$ mit Kaliumpermanganat Traubensäure, aus der mit Fumarsäure isomeren Maleïnsäure dagegen inactive Weinsäure, daher die Isomerien zwischen Fumar- und Maleïn-, Trauben- und inactiver Weinsäure auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sind [1]. Zur Unterscheidung der vier isomeren Weinsäuren kann nach Anschütz ihr Calciumsalz dienen. Das traubensaure Calcium $C_4H_4O_6 + 4\,H_2O$ bildet mikroskopisch kleine Prismen und Nadeln. Das Calciumsalz der inactiven Weinsäure $C_4H_4O_6Ca + 3\,H_2O$ zeigt stark glänzende Krystalle des asymmetrischen Systems, während die Calciumsalze von Rechts- und Linksweinsäure $C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$ völlig identisch sind und ohne Hemiëdrie rhombische Formen zeigen. Sie sind in Wasser leichter löslich als die traubensauren Salze oder Racemate. Das traubensaure Natrium-Ammonium bildet nach J. Joubert, wenn es durch Verdunsten der Lösung im trocknen Luftstrom zur Krystallisation gebracht wurde, prächtige große Krystalle von völliger Regelmäßigkeit und ohne Hemiëdrie, so daß also bei dieser Art der Verdunstung kein Zerfall stattgefunden hat [2]. Versuche von E. Richat machen es wahrscheinlich, daß überhaupt an dem leichten Zerfall dieses Salzes beim Concentriren der wässrigen Lösung vorwiegend hineinfallender organischer Staub die Schuld trage. — P. Genvresse hat eine Synthese der

1) Lieb. Ann. 226. 1884 S. 191.
2) Compt. Rend. 102. 1886 p. 428, 507.

Traubensäure aus Glyoxalsäure CHOCOOH durchgeführt [1]). Er vermischte 1 Mol. Glyoxalsäure mit 3 Mol. Essigsäure und trug nach und nach 2 Mol. Zinkstaub ein. Dann wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Potasche gefällt, um das Zinkcarbonat auszuscheiden. Im Filtrate lieferte Chlorcalcium einen Niederschlag von traubensaurem Kalk. Die Bildung der Traubensäure läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Der nascirende Wasserstoff wird natürlich durch den Zinkstaub aus der Essigsäure geliefert. In ähnlicher Weise hat F. Pollak Derivate der inactiven wie der Traubensäure aus Glyoxal COHCOH erhalten; es entstehen nämlich bei Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal nebeneinander die Nitrite der inactiven Weinsäure und der Traubensäure, allerdings das der ersteren in überwiegender Menge [2]).

Inactive Weinsäure. Diese Säure (auch Mesoweinsäure genannt) wurde zuerst von Pasteur im Jahre 1853 durch Erhitzen von rechtsweinsaurem Cinchonin auf 170° dargestellt. In größerer Menge entsteht sie, wenn man Rechtsweinsäure mit wenig Wasser unter Druck auf 160° erhitzt, allerdings gemischt mit Traubensäure. O. Doebner schlägt eine Synthese der inactiven Weinsäure durch Oxydation von Phenol vor [3]). Phenol wird mit Natronlauge neutralisirt, das Phenolnatrium in Wasser gelöst und die Lösung mit Eis gekühlt. Hierauf fügt man die nöthige Menge einer eiskalten wässrigen Lösung von über-

1) Compt. Rend. 114. 1892 p. 555.
2) Chem. Ztg. 18. 1894 S. 1245.
3) Berl. Ber. 24. 1891 S. 1753.

mangansaurem Kalium zu, läßt dann einige Stunden absitzen und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt und, nachdem die Kohlensäureentwicklung vorbei ist, von einer geringfügigen braungelben amorphen Abscheidung befreit. Man sättigt in der Wärme mit Calciumcarbonat, säuert mit Essigsäure an und filtrirt abermals heiß, wobei Calciumoxolat im Rückstande bleibt. Aus dem Filtrate krystallisirt aber beim Erkalten mit 3 Mol. Krystallwasser das Calciumsalz der inactiven Weinsäure aus. Allerdings ist die Ausbeute schlecht: 90 g Phenol liefern 24 g oxalsaures und nur 9 g inactiv weinsaures Calcium. Die Reaction verläuft offenbar nach der Gleichung:

```
          H   H
          |   |
          C═══C
         /     \
    H—C         C—H  +  H2O  +  4O2  =
         \\     //
          C———C
          |   |
          H   OH
          Phenol

      H OH OH H
       \/   \/
       C————C
      /      \                         O OH OH O
     C        C          +              \\/  \//
   //\       /\\                         C — C
  O   OH   OH   O                      Oxalsäure
   Inactive Weinsäure
```

Indigo.

Der Indigo entstammt verschiedenen Arten der **Indigofera**, hauptsächlich den beiden indischen Gattungen **I. tinctoria** und **I. nila**. Der Name dieser letzteren Pflanze geht auf ein indisches Wort nila zurück, welches dunkelblau bedeutet; denselben Sinn hat das arabische Wort anil, unter welcher Bezeichnung die Portugiesen den Indigo in Europa einführten (bekanntlich entsteht bei trockner Destillation von Indigo das nach diesem

arabischen Namen benannte Anilin). Doch war die „indische Farbe“ (griechisch indicon, lateinisch indicum) bereits den Völkern des Alterthums wohl bekannt. — In Europa ist eine andere Indigopflanze heimisch, nämlich der Färberwaid (Isatis tinctoria), die man auch behufs Gewinnung des Farbstoffs gelegentlich cultivirt hat, namentlich in Deutschland. Hier wurden denn auch zuerst gegen die Einführung des tropischen Indigos durch die Italiener Gesetze und Strafverbote erlassen; im Jahre 1594 wurde die Benutzung des Indigos im Deutschen Reiche bei Todesstrafe untersagt, und dieses Verbot fand 1650 und 1666 für Kursachsen Erneuerung, weil Indigo eine „schädliche, fressende Teufels- und Corrosivfarbe“ sei[1]).

Die Indigopflanze enthält den Farbstoff nicht fertig gebildet, sondern vielmehr in Form eines Glykosids, des Indicans, aus dem er sich naß durch eine Art von Gährung entwickelt. Die Pflanzen werden Ende Juni, wenn die ersten Blätter erscheinen, geschnitten und in Cisternen oder Kufen mit Wasser übergossen. Alsbald tritt in Folge des Vorhandenseins bestimmter Bacterien eine Gährung ein, die die Zersetzung des Indicans in Indigblau (Indigotin) und Traubenzucker zur Folge hat:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{34}N_2O_{34}}\,^{2)} + 4H_2O = \underset{\text{Indigotin}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{6C_6H_{12}O_6}$$

Daneben entstehen bei dieser Reaction noch Indirubin (Indigoroth) und Indifluvin (Indigobraun). Man darf die Gährung nicht allzulange in Gang halten (im Ganzen etwa 12 Stunden lang), weil sonst Fäulniß eintreten würde, die schon gebildeten Farbstoff zerstört. Dagegen ist es vortheilhaft, Buttersäuregährung zu unterstützen und herbeizuführen, da diese der Farbstoffbildung günstig ist. Es ist bei dem Gährungsproceß eine gelbe Lösung entstanden, die man in Schlagkufen abläßt. Hier peitscht man durch Rührwerke, Räder od. dgl. m. Luft in die Flüssigkeit, wodurch unter Grünlichfärbung derselben eine Abscheidung des Indigfarbstoffs in Flocken bedingt wird. Den ausgeschiedenen rohen Indigo sammelt man an und kocht ihn zunächst so lange mit Wasser aus, bis beigemischte gelbe

1) Dammer, Chem. Techn. 4. 1898 S. 577. — 5. 1898 S. 3. — Roscoe, Lehrb. d. organ. Ch. 4. 1898 S. 662.

2) Nach H. Rupe hat kryst. Indican die Formel $C_{14}H_{17}NO_6$ (Chem. Ztg. 25. 1901 S. 753).

Extrativstoffe entfernt sind. Hierauf preßt man den Indigo aus, zerschneidet die Kuchen in viereckige Stücke und trocknet diese. Die Ausbeute an Indigfarbstoff beträgt ungefähr 0·2 % der grünen Pflanzen. Der beste Indigo des Handels stammt aus Bengalen, Java und Guatemala. Guter Bengalindigo enthält nach Girardi 61·4 % Indigotin, 7·2 % Indigroth, 4·6 % Indigbraun, 1·5 % Indigleim, 19·6 % Mineralstoffe nnd 5·7 % Wasser. Mitunter kommt der Indigo auch in rundlichen Massen als Feigenindigo, sowie als Pulver in den Handel. Er hat dunkelblaue Farbe und nimmt beim Reiben Kupferglanz an. Bezüglich der Gewinnung des Indigos aus der Pflanze behauptet Schulte, die Gährung sei nicht nur überflüssig, sondern sogar schädlich und daher durch ein anderes ihm patentirtes Verfahren zu ersetzen [1]). Nach L. Bréoudat spielen bei der Gährung des Indicans Mikroorganismen keine Rolle; vielmehr treten in der Pflanze enthaltene Fermente in Thätigkeit, nämlich eine hydrolysirende Diastase und eine Oxydase [2]). Erstere soll die Spaltung des Indicans bewirken, letztere bei der Oxydation von Indigweiß zu Indigblau mitwirken. Calmette will die Indigopflanze zwischen Walzen auspressen, die ablaufende Brühe in reinem kalkfreien Wasser auffangen und mit demselben verrühren und dann die Lösung durch eine Filterpresse gehen lassen [3]). Die klare Lösung soll dann mit etwas Kalk versetzt und in verschlossenen Gefäßen oxydirt werden, wobei durch schnelle Arbeit die Mitwirkung reducirender Bacterien vermieden werden soll. Diese Bacterien sollen nämlich Indigoverluste bedingen. Gueugnier und Valette wollen die Spaltung des Indicans mit Hülfe oxydirend wirkender Diastasen in der Oxydationsstufe ausführen, ebenfalls um der Bacterienwirkung vorzubeugen [4]). W. Gallenkamp hat den Verlauf der Gährung der Indigopflanze verfolgt und dabei bemerkt, daß nicht bloß Kohlensäure, sondern auch stets Wasserstoff entwickelt wird, sogar so viel, daß man die aufsteigenden Blasen entzünden kann [5]). Die gewöhnliche Annahme, die Pflanze enthalte Indigweiß, ist nicht haltbar, denn der Saft ist sauer und bleibt auch während der Gährung sauer. Es bestätigte sich nun die Be-

1) Jahrb. d. Chemie 4. 1894 S. 562. 2) Compt. Rend. 127. 1898 p. 769. 3) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 1024. 4) Ebendas. 25. 1901. S. 185. 5) Ebendas. S. 197.

hauptung von Schulte: zur Indigobildung bedurfte es gar keiner Gährung, ja diese ist schädlich, insofern sie die Extraction des Indicans erschwert. Der richtige Weg ist daher, die zerkleinerten Blätter (nur in ihnen ist Indican enthalten) mit warmem Wasser ähnlich den Rübenschnitzeln durch Diffusion auszuziehen. Das Indican setzt sich dann in der Lösung wahrscheinlich unter Mitwirkung einer Diastase in Indigotin um, und man hat diesen Proceß durch Zugabe von Ammoniak, Kalk oder Gerbsäure zu begünstigen. Der Ertrag ist dann der 1½fache dessen bei der Gährung, der Indigotingehalt des Niederschlags wesentlich größer (65 % gegen 40 bis 50 %).

Das reine Indigblau kann man in verschiedener Weise aus dem Handelsindigo gewinnen. Am besten führt man den blauen Farbstoff durch Reductionsmittel in das Indigweiß über, welches in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist. Gepulverter Indigo wird mit Traubenzucker gemischt und mit Alkohol und alkoholischer Natronlauge übergossen, worauf man im geschlossenen Gefäße stehen läßt. Das Indigblau wird durch den Traubenzucker reducirt, das Indigweiß geht in Lösung, die man abgießt. Allmählig scheidet sich nun in dem Maße, in dem die Luft oxydirend einwirkt, Indigotin ab, das man ansammelt und mit Alkohol und Wasser, dann zur Beseitigung alkalischer Substanzen mit Salzsäure und Wasser auswäscht. Man trocknet es schließlich und sublimirt es in einem langhalsigen Kolben unter vermindertem Drucke (30 bis 40 mm) bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers (358°). Im Großen verfährt man so, daß man Indigo mit Zinkstaub gemischt in eine Kammer bringt, deren Luftinhalt durch Wasserdampf verdrängt ist, und dann Schwefeldioxyd einleitet. Es entsteht eine schmutziggelbe bis gelbgrüne Masse, die mit heißem Holzgeist ausgelaugt wird. Hierin löst sich das Indigweiß, welches durch Oxydation in das unlösliche Indigotin übergeführt wird.

Das Indigotin[1]) ist ein krystallinisches dunkelblaues Pulver, welches beim Drücken dunkelkupferroth und fast metallglänzend wird. Es sublimirt in rhombischen Prismen und Nadeln von Kupferglanz. Der Dampf ist feurigroth mit violettem Stich und besitzt D = 9·45. Indigotin ist in Wasser, Alkalien und

1) Nach W. Vaubel wäre seine Formel nicht $C_{16}H_{10}N_2O_2$, sondern mindestens doppelt so groß (Chem. Ztg. 25. 1901 S. 726).

Aether kaum löslich, dagegen mit tiefblauer Farbe löslich in siedendem Chloroform oder Anilin, aus welchen Lösungen es sich beim Erkalten in kupferglänzenden oder lasurblauen Tafeln ausscheidet. In siedendem Petroleum oder Paraffin löst es sich mit rother Farbe und krystallisirt daraus in rhombischen Prismen. Andre Lösungsmittel sind venetianisches Terpentin, Ricinusöl, Chloralhydrat, Nitrobenzol und Phenol. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst Indigotin mit gelbgrüner Farbe, die beim Stehen oder Erhitzen in Blau umschlägt, weil Indigotinmonosulfonsäure $C_{16}H_9N_2O_2$, SO_3H entsteht. Durch Oxydationsmittel wird Indigo in Isatin $C_8H_5NO_2$ umgewandelt. Eine bei 50 ⁰ siedende Kalilauge nimmt im kochenden Zustande Indigotin mit orangegelber Farbe auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser und läßt sie in Luft stehen, so fällt unverändertes Indigotin wieder aus, während Isatinsäure $C_8H_7NO_3$ (o—Amidobenzoylameisensäure) und Indoxyl C_8H_7NO in Lösung bleiben.

Das Indigweiß oder Hydroindigotin $C_{16}H_{12}N_2O_2$ enthält 2 Wasserstoffatome mehr als Indigotin und ist aus den reducirten Indigolösungen, den Indigküpen, zu gewinnen. Es scheidet sich aus diesen in Flocken ab, wenn man sie unter Luftausschluß stehen läßt, kann ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet werden. Die graue oder grünlich-weiße, etwas seidenglänzende Masse reagirt neutral und oxydirt sich in Luft sehr schnell, namentlich im feuchten Zustande. Beim Erhitzen färbt sie sich plötzlich dunkel purpurfarbig. In alkalischen Flüssigkeiten ist Indigweiß löslich, und aus diesen Lösungen erzeugen Alaun, Zinnchlorür, Bleiacetat, Eisenvitriol u. s. w. weiße Niederschläge, die sich an der Luft bläuen. Das chemische Verhalten des Hydroindigotins ist das eines Phenols.

Durch A. Bing und F. Rung ist übrigens aus Indigküpen krystallinisches Indigweiß abgeschieden worden, dessen Lösung einige Zeit luftbeständig ist, aber wollene Zeuge nicht waschecht färbt [1]). Dagegen wird das Indigweiß aus alkalischer Lösung auf der Wollfaser fixirt. — In vieler Beziehung sehr interessant sind die von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hergestellten Kohlensäurederivate des Indigweiß (DRP.

---

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 416.

121 866)[1]. Wird Indigweiß oder ein Salz desselben in Gegenwart von Alkalien unter Wasser oder Alkohol, Aether u. s. w. suspendirt und dann Phosgengas oder Chlorkohlensäureester zur Einwirkung gebracht, so entstehen die genannten Verbindungen. Dieselben sind völlig luftbeständig, gehen aber in alkalischen Flüssigkeiten wieder in Indigweiß über. Sie eignen sich also für Küpenfärberei wie für Indigodruck.

Von Indigotinsulfonsäuren sind zwei zu unterscheiden, eine Mono- und eine Disäure. Die Bildung der Indigotinmonosulfonsäure wurde schon erwähnt; vom Entdecker W. Crum wurde sie Phönicin, von Dumas dagegen Sulfopurpursäure genannt. Sie wird aus ihrer schwefelsauren Lösung durch Wasser als purpurfarbiger Niederschlag abgeschieden, da sie in verdünnten Säuren unlöslich ist. In reinem Wasser löst sie sich dagegen mit purpurblauer Farbe. Wird Indigo in rauchender Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung dann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Monosulfonsäure ab, währeud Indigotindisulfonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ in Lösung bleibt. Wolle zieht dieselbe aus der Lösung an und giebt sie dann an Lösung von kohlensaurem Ammon wieder ab. Ebenso läßt sich die Säure durch Eis und Kochsalz ausscheiden. Sie bildet eine schwarzblaue Masse und wurde früher Chemisch-Blau oder schwefelsaurer Indigo (Barth), Coerulin (Crum), Indigblauschwefelsäure (Berzelius) und Sulfindylschwefelsäure (Dumas) genannt. Sie bildet dunkelblaue Salze, die kupferglänzend sind. Insbesondere das Natriumsalz der Indigotinsulfonsäure ist wichtig, insofern es in Teigform als Indigcarmin in den Handel kommt und in der Wollfärberei Verwendung findet.

Die Indigofärberei arbeitet entweder mit natürlichem Indigo oder mit Indigcarmin. Letzterer färbt thierische Faser direct sehr lebhaft, allerdings mit hellerem Tone als Indigo, auch weniger lichtbeständig. Auch Seide nimmt den Farbstoff an; dagegen läßt sich Baumwolle nicht mit Indigcarmin färben. Die Wolle wird in schwefelsaurem Bade gefärbt, zunächst bei 40°, dann beim Siedepunkt der Indigcarminlösung (Sächsische Blaufärberei); bei Seide darf die Temperatur nicht über 50° steigen[2].

1) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 547.
2) Dammer, Chemische Technologie 5. 1898 S. 66, 72.

Für die Verwendung des natürlichen Indigos ist das Färben in der Küpe nöthig. Hierunter versteht man Lösungen von Indigweiß, in denen man die zu färbenden Stoffe tränkt, um sie dann in Luft zu hängen. Hierbei „vergrünen" sie und werden schließlich blau. Der Indigo des Handels wird zunächst auf besonderen Reibemaschinen (Kugelmühlen) feinstens zerkleinert, oft auch unter Wasserzusatz vermahlen, ehe er zur Küpenbereitung verwendbar ist. Man unterscheidet kalte und warme oder Gährungsküpen. Die kalten Küpen werden für die Baumwollfärberei verwerthet und je nach dem verwendeten Reductionsmittel benannt. Am längsten bekannt ist die Vitriolküpe, bei der Eisenhydroxydul das Reductionsmittel ist. Man vermischt 1 Gwthl. Indigo, 3 Gwthl. Eisenvitriol, 3 Gwthl. gebrannten Kalk und 200 bis 250 (für Garne) oder nur 100 bis 150 Gwthl. Wasser (für Gewebe). Es findet zunächst der Umsatz $FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + CaSO_4$ statt; dann wirkt das Ferrohydroxyd auf das Indigotin ein: $C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_2 + 2\,Fe(OH)_3$, und das gebildete Indigweiß löst sich in der durch gelöstes Calciumhydroxyd alkalisch gemachten Flüssigkeit auf, die nach dem Absitzen dunkelgoldgelb gefärbt sein und an der Oberfläche „Blume" (d. h. eine kupferblauschillernde Haut) zeigen soll. Bei der Zinkstaubküpe werden 10 Gwthl. Indigo, 5 bis 10 Gwthl. Zinkstaub, 5 bis 10 Gwthl. Kalk und 1000 Gwthl. Wasser ungefähr 24 Stunden lang verrührt. Der Zinkstaub vermag bei Gegenwart von Kalk das Wasser zu zersetzen, so daß also die beiden Reactionen $Zn + H_2O = ZnO + 2\,H$ (vielleicht auch $Zn + Ca(OH)_2 = Ca(O)_2Zn + 2\,H$) und $C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,H = C_{16}H_{12}N_2O_2$ stattfinden. Man muß hierbei vermeiden, daß freier Wasserstoff entweicht, da sonst die Küpe schaumig und schlammig wird. Die Hydrosulfitküpe (auch Sulfitküpe genannt) dient als concentrirte Indigweißlösung zur Verstärkung verdünnter Küpen, die man nach einer der beiden andren Methoden gewonnen hat, oder wird durch Verdünnung mit Wasser zur gewünschten Färbekraft abgeschwächt. Man stellt sich eine Lösung von saurem Natriumsulfit mit $D = 1{\cdot}275$ her und giebt Zinkdrehspähne zu, worauf man unter Luftabschluß stehen läßt: $3\,NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + ZnNa_2(SO_3)_2 + H_2O$. Das Natriumzinksulfit scheidet sich ab, während eine klare Lösung

des sauren hydroschwefligsauren Natriums $NaHSO_2$ entsteht. 8 bis 10 l dieser Lösung läßt man auf 1 kg Indigo und 1·3 kg Kalkmilch (mit 200 g CaO auf 1 l Wasser) oder der äquivalenten Menge Natronlauge einwirken: $C_{16}H_{10}N_2O_2 + NaHSO_2 + NaOH = C_{16}H_{12}N_2O_2 + Na_2SO_3$. Es entsteht eine ziemlich klare grünlichbraune Lösung, die man einige Zeit aufbewahren kann. — Beim Färben in der Küpe ist nun nöthig, hinter einander mehrere Indigweißlösungen mit wachsendem Gehalte anzuwenden, da sonst keine echten und gleichmäßigen Färbungen erhalten werden. Man schöpft zunächst die Blume ab und bringt das gut durchnetzte Baumwollgarn in die Küpe. Nach einiger Zeit nimmt man die Strähne heraus, ringt sie aus und hängt sie in die Luft, wobei das Indigweiß durch Oxydation in Indigblau übergeht. Ist noch nicht die gewünschte Tiefe des Farbentons erreicht, so wiederholt man das Ausfärben. Schließlich muß man die Faser mit verdünnter Schwefelsäure spülen, um den auf ihr haftenden kohlensauren Kalk zu beseitigen. Gleichzeitig wird hierdurch die Färbung lebhafter. Baumwollzeug wird am „Küpensenker" oder „Sternrahmen" befestigt und so in die Küpe gesenkt; man hat für diesen Zweck besondre Färbemaschinen construirt, auf deren Beschreibung hier verzichtet werden muß. — In der Wollfärberei finden die warmen oder Gährungsküpen Verwendung, die in der Weise erhalten werden, daß man den zur Ueberführung des Indigotins in Indigweiß nöthigen Wasserstoff durch Gährung organischer Stoffe bei 35 bis 50° erzeugt. Auch Sulfit- nnd Zinkstaubküpe sind verwendbar, müssen aber auf 40° erwärmt werden. Bei der Waidküpe dienen Waid und Kleie als vergährbare Stoffe, Kalk als Lösungsmittel für das Indigweiß. Krapp und Kleie spielen auch dieselbe Rolle bei der Potasche und Soda- oder deutschen Küpe, bei denen nur Potasche oder Soda zum alkalischmachen der Flüssigkeit dienen. Die Harnküpe wird nur selten angesetzt; bei ihr dient gefaulter Urin als Wasserstofferzeuger und das aus dem Harnstoff entstehende Ammoniumcarbonat als Lösungsmittel für Indigweiß.

Die Frage, welche Küpe die beste sei, ist noch offen. Nach v. Georgievics, sowie nach der Badischen Anilin- u. Sodafabrik wäre die Hydrosulfitküpe allen andern vorzuziehen, und auch A. Binz und F. Rung bezeichnen

sie als die reinlichste.[1]) Sie wird aber für kostspielig gehalten, obschon sie nicht nur für Wolle, sondern auch, wo es ja auf Billigkeit ankommt, für Baumwolle anwendbar ist. Untersuchungen ergaben, daß das mit Hydrosulfit verküpte Indigotin quantitativ als Indigweiß in Lösung ging, ohne daß Verluste eintraten, und daß die Küpe im Durchschnitt ihren Indigweißgehalt constant hielt, ohne Schlamm abzusetzen, wenn man nur den Stammansatz und die Hydrosulfitlösung genügend oft erneute. Des Weiteren prüften Binz und Rung auch die Zinkstaubküpe, bei der Zinkstaub und Kalk als Reductionsmittel verwendet werden. Die Küpe wird in der Kälte bereitet und zwar nach außerordentlich verschiedenem Ansatze. Die Ueberführung des Indigotins in Indigweißcalcium gelingt nicht quantitativ. Es scheint, als sei der Ansatz nach gleichen Theilen Indigotin, Zinkstaub (72% Zn) und Aetznatron oder aus 1 Gwthl. Indigotin und je 1·8 Gwthl. Zinkstaub und Kalk, beide Male bei 48 Stunden Reductionsdauer am günstigsten. Doch ist die Ueberführung des Indigotins in Indigweiß durch Natron vollständiger, als durch Kalk. Eine große Rolle spielt bei dieser Küpe die Vertheilung des Indigos, der nicht schwebend bleiben darf, sondern sich absetzen muß, damit er mit dem Zink in Berührung kommt. Den chemischen Verlauf der Reaction kann man sich nach den zwei Phasen $C_{16}H_{10}N_2O_2 + Zn = C_{16}H_{10}ZnN_2O_2$; $C_{16}H_{10}ZnN_2O_2 + 2\,NaOH = C_{16}H_{10}Na_2N_2O_2 + Zn(OH)_2$ vorstellen, sodaß also zuerst Indigweißzink und dann Indigweißnatrium (bez. -calcium) entstände. Die Verluste in den Zinkstaubküpen beruhen auf „Ueberreduction", d. h. ein Theil des Indigweiß wird zerstört, und zwar in der Kalkküpe mehr, als in der Natronküpe. Daß man erstere trotzdem bevorzugt, liegt zum Theil daran, daß Indigweißcalcium vom Luftsauerstoff lange nicht so schnell oxydirt wird, als Indigweißnatrium, zum andern Theile an der Thatsache, daß ein Ueberschuß von Aetznatron die Erzeugung tiefer Farben erschwert. Die Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline zieht daher, namentlich bei Hydrosulfitküpen, die Natronlauge enthalten müssen, ein besondres Färbeverfahren war, sobald tiefe Indigofärbungen erzielt werden sollen.[2]) Sie säuert nämlich die Küpe

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1898 S. 957. — 1899 S. 489, 515. — 1900 S. 412.

2) Chem. Ztg. 25. 1901. S. 184.

mit verdünnter Natriumbisulfitlösung oder Lösung von Schwefeldioxyd an, wobei Indigweiß frei wird, und verhindert das Ausfallen desselben durch Gummi, Leim, Dextrin oder ähnliche Stoffe. Die Affinität des freien Indigweiß zur Faser soll stärker sein, als die der betreffenden Indigweißsalze, sodaß die Färbung bei der Oxydation intensiver ausfällt.

Eingehende Versuche sind auch mit der elektrischen Küpe gemacht worden, zuerst von F. Goppelsröder, dann von J. Mullerus, von A. Binz und Anderen.[1]) Es handelt sich hierbei um die Reduction des Indigblau zu Indigweiß auf elektrolytischem Wege, wobei sich der außerordentlich störende Küpensatz würde vermeiden lassen. Der Indigo wird mit concentrirter Natronlauge verrieben und bei Siedehitze dem Strome einer Dynamomaschine ausgesetzt. Auch während der Dauer des Färbens soll ein schwacher elektrischer Strom durch die Flüssigkeit geleitet werden, um die Oxydation in der Küpe zu vermeiden. Läßt man in der Reductionskufe den Strom zu lange einwirken, so wird allerdings schließlich das Indigweiß chemisch weiter verändert und zerstört. Der nascirende Wasserstoff, welcher beim elektrolytischen Verfahren das Reductionsmittel ist, entstammt natürlich dem Wasser. Nach Binz erhält man mit Leichtigkeit an der Kathode eine Indigküpe, wenn man indigohaltige Zinkoxyd-Natriumlösung elektrolysirt. Bis zur praktischen Verwendbarkeit ist die elektrische Küpe jedenfalls noch nicht gediehen.

Beachtlich ist endlich die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Vorschlag gebrachte Schwefelküpe, bei der es sich um Anwendung der Thatsache handelt, daß Indoxyl, Indoxylsäure und Indigweiß in Suspension unter Wasser oder schwach alkalischer Flüssigkeit durch Schwefel in Indigo übergeführt werden.[2]) Darauf ist ein Verfahren begründet, aus der gewöhnlichen Indigweißküpe direct blau zu färben. Man applicirt nämlich den Schwefel in fein vertheilter Form der Faser (Wolle soll man in ein Bad tauchen, das Natriumhyposulfit, Alaun und etwas Schwefelsäure enthält und 50 bis 55° Wärme

---

1) Bull. Mulh. 1884 p. 343. — Dingl. polyt. Journ. 251. 1884 S. 465. — 253. 1884 S. 245, 381, 430. — Chem. Ztg. 17. 1893 S. 1454, 1633. — Ztschr. f. Electrochemie 5. 1898 S. 5, 103.

2) Chem. Ztg. 25 1901 S. 571.

besitzt) und bringt alsdann in die Küpe, wobei sofort Blaufärbung erhalten wird.

Nachdem wir so in aller Kürze eine Beschreibung des Indigos und seiner wichtigsten Umsetzungsprodukte, sowie des Indigofärbens gegeben haben, wenden wir uns zur Chemie des Indigotins und der Synthese des Indigblaus, die in neuerer Zeit wiederholt gelungen ist. Wir folgen dabei zunächst Roscoe-Schorlemmers bekanntem „Lehrbuch der organischen Chemie“ [1]), um dann der neueren Arbeiten an der Hand der Originallitteratur ausführlicher zu gedenken.

Im Jahre 1841 entdeckten gleichzeitig Erdmann und Laurent das Isatin $C_8H_5NO_2$; Ersterer erhielt es beim Erwärmen von Indigo mit verdünnter Chromsäurelösung, letzterer durch Oxydation des Farbstoffs mit starker Salpetersäure. 1865 und 1866 führten dann A. Baeyer und Knop Reductionen des Isatins durch. Natriumamalgam und Wasser ergaben daraus das Dioxindol $C_8H_7NO_2$, welches in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff in Oxindol C_8H_7NO umgewandelt wurde. Durch Ueberleiten des Oxindoldampfs über glühenden Zinkstaub wurde endlich das Indol C_8H_7N gewonnen. A. Baeyer und Emmerling fanden dann weiter 1869 eine Synthese des Indols, indem sie Orthonitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile verschmolzen. Der wesentliche Theil dieser Reaction wäre durch die Gleichung $C_6H_4(NO_2)CH:CHCOOH = C_8H_7N + O_2 + CO_2$ wiederzugeben. Uebrigens glaubten Baeyer und Emmerling, die Formel des Indols verdoppeln zu müssen; als aber Nencki 1876 die Dampfdichte des Indols bestimmte, ergab sich, daß die einfache Formel als richtig anzusehen sei. Des Weiteren führten Baeyer und Emmerling 1870 das Isatin durch Erhitzen mit einer Mischung aus Phosphortrichlorid, Acetylchlorid und Phosphor auf 75—80° in eine grüne Flüssigkeit über, die nach dem Eingießen in Wasser unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs einen blauen Niederschlag absetzte, und dieser enthielt Indigotin und eine isomere Verbindung, Indigpurpurin oder Indirubin. Endlich gelang es Nencki 1875, aus in Wasser aufgeschwemmtem Indol durch ozonisirte Luft

1) 2. Bd. 1886—1889 S. 803, 817, 831, 850. — 3. Bd. 1891—1896, S. 707, 713. — 4. Bd. 1898 S. 594, 642, 664.

kleine Mengen Indigoblau zu erzeugen, so daß also die synthetische Indigodarstellung sowohl vom Isatin wie vom Indol aus gelungen war. Aber die Constitution der Rohmaterialien, wie des Indigos selbst blieb hierbei noch unaufgeklärt.

Arbeiten von Baeyer und Suida aus dem Jahre 1878 zeigten, daß Beziehungen des Oxindols zur Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ bestehen. Aus letzterer erhält man nämlich durch Salpetersäure Orthonitrophenylessigsäure, welche durch Reduction in Orthoamidophenylessigsäure übergeht. Aus letzterer ist leicht Wasser abzuspalten, wobei Oxindol hinterbleibt: $C_6H_4<^{CH_2COO_4}_{NN_2} = C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>CO + H_2O$. Das Oxindol ist mithin ein inneres Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure. Läßt man auf Oxindol salpetrige Säure einwirken, so bildet sich nach Knop und Baeyer Nitrosooxindol $C_6H_4<^{CHNO}_{NH}>CO$. Die Richtigkeit dieser Formel wurde von Claisen und Shadwell bewiesen. Es galt nun den Chemismus der schon oben erwähnten Indigosynthese aus Isatin aufzuklären. Baeyer verwandelte daher Isatin zunächst durch Phosphortrichlorid in Isatinchlorid C_8H_6ClNO und reducirte letzteres mit Eisessig und Zinkstaub. Es entstand eine farblose Auflösung, die sich aber an der Luft rasch grün, dann violett färbte und schließlich Krystalle von Indigotin ausschied. Mit den bisher herrschenden Anschauungen über die Constitution des Isatins war der Vorgang noch nicht aufzuklären, weshalb Baeyer 1880 die Verfolgung der Indolsynthese aus Orthonitrozimmtsäure wieder aufnahm. Er stellte hieraus zunächst durch Einwirkung von Brom die Nitrophenyldibrompropionsäure $C_6H_4NO_2(CHBr)_2COOH$ her und setzte sie vorsichtig dem Einflusse von Natronlauge aus. Es entsteht das Natriumsalz der Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4NO_2C:C\ COOH$, und deren alkalische Lösung giebt nun beim Erwärmen mit Traubenzucker oder anderen Reductionsmitteln reichliche Mengen von Indigotin[1]). Dies ist das erste Verfahren zur Herstellung von künstlichem Indigo, das auch technisch angewendet

1) Berl. Ber. 13. 1880 S. 2260. — 14. 1881 S. 1739.

worden ist. Leider erwies sich der so erzeugte Farbstoff als zu theuer für die Concurrenz mit natürlichem Indigo; doch hat man nach H. Caro's Vorschlag Gemische aus Orthonitrophenylpropiolsäure, xanthogensauren Salzen und Alkali auf Zeuge aufgedruckt, dann getrocknet und gedämpft, wobei sich Indigblau auf der Faser entwickelt. — Die leichte Bildung von Indigo aus Orthonitrophenylpropiolsäure hat zunächst etwas Befremdliches, weil dazu eine große Umwälzung in der Atomgruppirung nöthig ist, zu der ein so wenig energisches Mittel wie Traubenzucker nicht ausreichend erscheinen könnte. In der That treten aber auch eine ganze Reihe von Zwischenproducten auf, die den Vorgang verständlich erscheinen lassen. Hierüber hat zunächst die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Orthonitrophenylpropiolsäureester Aufklärung gegeben, die darin besteht, daß schon in der Kälte die Ester der isomeren Isatogensäure entstehen:

$$C_6H_4<^{C\equiv CCOH}_{NO_2} = C_6H_4<^{CO}_{N-O}>CCOOH.$$

Der Ester der Isatogensäure wird durch Reductionsmittel in einen solchen der Indoxylsäure $C_9H_7NO_3$ umgewandelt, und diese giebt mit sauren Reductionsmitteln glattauf Indigoblau. Erhitzt man Indoxylsäure bis zu ihrem Schmelzpunkte, so hinterbleibt Indoxyl als braunes Oel, während Kohlendioxyd entwichen ist. Alkalische Indoxyllösungen scheiden an der Luft rasch Indigotin aus. Die Formeln von Indoxylsäure und Indoxyl würden sein:

$$C_6H_4<^{C(OH)}_{N}>C<^{H}_{COOH} \quad \text{Indoxylsäure.} \qquad C_6H_4<^{C(OH)}_{N}>CH_2 \quad \text{Indoxyl.}$$

Die Bildung des Indigblaus aus Orthonitrophenylpropiolsäure beruht also auf Entstehung von Indoxyl, das bei der Oxydation den Farbstoff liefert, und zwar unter Condensation zwischen zwei Kohlenstoffen des Indoxyls[1]). Der Kohlenwasserstoff des Indigos ist offenbar das Diacetylenphenyl $C_6H_5 - (C\equiv C)_2 - C_6H_5$. In der That lieferte Orthodinitrodiphenyldiacetylen mit rauchender Schwefelsäure Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$, eine Verbindung, die dem Indigo sehr nahe steht

1) Berl. Ber. 15. 1882 S. 50, 2100.

und bei Reduction durch Schwefelammon, Traubenzucker in alkalischer Lösung u. s. w. in Indigblau übergeht. Der vermuthliche Verlauf der Reaction wäre so zu formuliren:

```
        O—O   O—O
       /  /    |  \
      C  /     |   C
C6H4<  | >C ——— C<  | >C6H4      + 6H       =
      N               N
```

Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$ + Wasserstoff =

```
        ——O——O——
      C            C
C6H4<  | >CH — CH<  | >C6H4       + 2H2O
      N            N
```

Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ + Wasser.

Weitere Untersuchungen führten dann dazu, zu erkennen, daß in den angeführten Verbindungen Indoxylsäure, Indoxyl und Indigo noch die Stellung des einen (bez. der zwei) nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms falsch angenommen war. Dasselbe ist nämlich nicht an Kohlenstoff, sondern an Stickstoff gebunden, so daß überall statt

```
      C—     H
C6H4<  | >C<
      N
```

einzutreten hat

```
      C=
C6H4<    >C=
      N
       \H.
```

Indigotin enthält also die Imidogruppe.

Die Kohlenstoffatome entsprechen in ihrer Verkettung dem Diphenyldiacetylen. Der Farbstoff entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzolreste zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist. Die Constitution der bisher angeführten Verbindungen ist also:

```
      C=O                        C—H
C6H4<    >C—OH             C6H4<    >C—H
      N//                        N—H
```

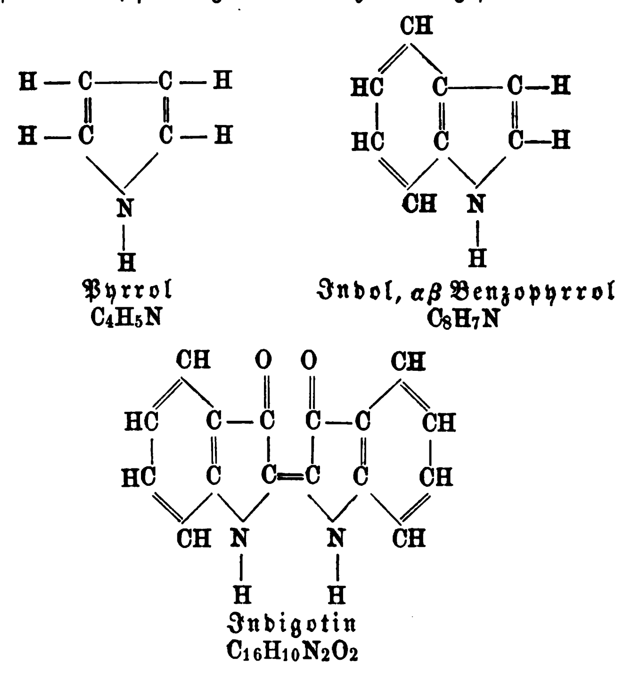
Isatin. Indol.

```
      C—OH                       C
C6H4<    >C—COOH           C6H4<    >C—H
      N—H                        N—H
```

Indoxylsäure. Indoxyl.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C=O \\ N-H \end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix} C=O \\ N-H \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$ Indigotin.

Indigotin gehört also zur Indolgruppe, deren Glieder einen fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring enthalten, wie die Abkömmlinge des Pyrrols, nur mit dem Unterschiede, daß zwei Kohlenstoffatome des Pyrrolringes einem Benzolkern angehören:



Pyrrol C_4H_5N

Indol, *αβ* Benzopyrrol C_8H_7N

Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$

Die Gruppe $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C=O \\ N-H \end{matrix}\right\rangle C=$ nennt man Indogen, und somit ist Indigotin ein Diindogen. — Das erste Patent auf Herstellung von künstlichem Indigo nahm die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (DRP. 11857), dem zahlreiche Zusatzpatente folgten. Andre Indigosynthesen

wurden bald bekannt, zu deren Besprechung wir uns nunmehr wenden.

Baeyer und Drewsen lösten Orthonitrobenzaldehyd in viel Aceton und fügten überschüssige Natronlauge zu. Nach einigem Stehen scheidet sich Indigblau ab. Es entsteht hierbei zuerst Nitrophenylmilchsäureketon $C_6H_4NO_2CHOHCH_2COCH_3$, und dieses zerfällt dann in Wasser, Essigsäure und Indigotin.[1]) Meister, Lucius und Brüning ließen sich ein Verfahren patentiren, bei dem Orthonitrobenzylidenaceton $C_6H_4NO_2CH = CHCOCH_3$ durch Einwirkung von Alkalien Indigotin lieferte (DRP. 20 255). Einhorn kochte Orthonitrophenylβoxypropionsäure $C_6H_4NO_2CHOHCH_2COOH$ mit Wasser und erhielt Indigblau, während Gevekoht in der Methylgruppe gebromtes Orthonitroacetophenon $C_6H_4NO_2COCHBr_2$ mit gleichem Erfolge durch Schwefelammon reducirte.

W. Flimm erhitzte eine Mischung gleicher Theile Bromacetanilid und Kali möglichst rasch, wobei sich Dämpfe von Anilin und Phenylcarbamin entwickelten und eine rothbraune Schmelze hinterblieb [2]). Dieselbe enthielt einen Leukokörper, und ihre mit Salmiak versetzte Lösung schied an der Luft, rascher bei Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure, Indigotin ab. Wahrscheinlich entsteht bei der Reaction zuerst Indoxyl; die Ausbeute war aber sehr schlecht. Bessere Resultate erzielte K. Heumann, als er Phenylglycocoll mit der doppelten Menge Kali oder Natron verschmolz [2]). Die orangerothe Schmelze löste sich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung wurde an der Luft schnell blau. Vielleicht entsteht zuerst Indoxyl; doch ist auch möglich, daß die Schmelze Indigweiß enthält. — Nach W. Hentschel liefert diese Synthese höchstens 11,5 % von der theoretischen Ausbeute, was auf Umkehrbarkeit des Prozesses zurückzuführen sei; ein großer Theil des Phenylglycocolls bleibt stets scheinbar unangegriffen. — Erhitzt man Anthranilsäure $C_6H_4NH_2COOH$ mit einer Lösung von Chloressigsäure $CH_2ClCOOH$, so erhält man Phenylglycocollorthocarbonsäure $C_6H_4(NHCH_2COOH)COOH$. Schmilzt man diese mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und

1) Berl. Ber. 15. 1882 S. 2856.
2) Ebendas. 23. 1890 S. 57.
3) Ebendas. 23. 1890 S. 3043, 3431.
4) Journ. f. prakt. Chemie (2) 57. 1898 S. 198.

der dreifachen Gewichtsmenge Aetzkali zusammen, so erhält man schließlich eine feurig-gelbrothe Schmelze, die man in 200 Gwthl. Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auflöst. Setzt man nun Salzsäure und Eisenchlorid zu oder leitet Luft durch die Lösung, so scheidet sich Indigblau ab. Als Zwischenprodukt wird hierbei vielleicht Indoxylsäure gewonnen. — Die Anilidoessigsäure $C_6H_5NHCH_2COOH$ wurde sowohl von A. Biedermann und R. Lepetit, wie auch von L. Lederer als Ausgangspunkt der Indigosynthese verwendet[1]. Das Verfahren besteht im Verschmelzen der genannten Verbindung mit Alkalien, worauf Oxydation des wässrigen Auszugs erfolgen muß. Durch K. Heumann wurde darauf hingewiesen, daß man diese Methode zur Herstellung von alkylirtem Indigotin verwenden kann; z. B. giebt Aethylanilin und Chloressigsäure ein Aethylphenylglycocoll $C_6H_5NC_2H_5CH_2COOH$, aus dem durch Kalischmelze und nachfolgende Oxydation sich ein Diäthylindigotin erhalten läßt, ein Indigblau, in welchem die beiden an Stickstoff gelagerten Wasserstoffatome durch Aethyl vertreten sind. Die Alkylindigotine sind Farbstoffe von einer grünlich- oder röthlichblauen Farbe[2]. — Fast gleichzeitig fanden weiter B. Heymann und R. Knietsch eine neue Bildungsweise der Indigotindisulfonsäure, nämlich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycocoll[3]. Es entsteht zunächst eine Leukoverbindung, welche durch Oxydation in den Farbstoff verwandelt wird. Der Chemismus der Reaction blieb unaufgeklärt. — Durch E. Fischer wurde die Natriumbisulfitverbindung des Orthonitrophenylmilchsäuremethylketons $C_6H_4NO_2CHOHCH_2COCH_3 + NaHSO_3$ zur Erzeugung von Indigo auf der Faser empfohlen, da sie unter dem Einflusse ätzender Alkalien Indigotin liefert (vergl. oben S. 389 Baeyer u. Drewsen)[4]. Die Verbindung wird von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. als farbloser Teig in den Handel gebracht. (DRP. 73377). Alkylirte Indigosulfosäuren erhält man nach der Badischen Anilin- u. Sodafabrik durch Einwirkung von

---

1) Berl. Ber. 23. 1890 S. 3289. — Journ. f. prakt. Chemie 42. 1890 S. 383, 565. — 43. 1891 S. 303.
2) Berl. Ber. 24. 1891 S. 977, 1346.
3) Ebendas. 24. 1891 S. 1476, 2086, 3066.
4) Bull. Mulh. 1893 p. 279.

rauchender Schwefelsäure auf Methyl- und Aethylglycocoll, welche Farbstoffe die Wolle blaugrün färben sollen (DRP. 68372). Ferner hat dieselbe Fabrik Indigblaudicarbonsäuren hergestellt, indem 1:2:3 Amidophtalsäure mit Chloressigsäure umgesetzt., das Reactionsprodukt mit Aetzkali verschmolzen und die Lösung der Schmelze angesäuert wird (DRP. 73687). Es scheiden sich dann blaue Flocken des Farbstoffs ab, dem die Formel

$$C_6H_3COOH\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\!\!>C_6H_3COOH$$

zukommt.

Schon 1870 hatten C. Engler und A. Emmerling einmal bei Destillation von Nitroacetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub eine Spur von Indigo erhalten; der Grund lag darin, daß in dem Nitroacetophenon zwar die Orthoverbindung enthalten war, aus der sich Indigo bildet, aber nur wenig. Aus reinem Orthoacetophenon $C_6H_4NO_2COCH_3$ konnte Engler durch nascirenden Wasserstoff etwas größere, immerhin aber nur sehr geringfügige Mengen Indigotin erhalten [1]). Es gelang ihm aber bei seinen in Gemeinschaft mit K. Dorant fortgeführten Arbeiten eine eigenthümliche neue Indigobildung zu beobachten: Das Benzylidenorthonitroacetophenon $C_6H_4NH_2COC_2H_2C_6H_5$ erlitt in ätherischer Lösung durch das Sonnenlicht eine intramolekulare Oxydation, die Spaltung in Benzoësäure und Indigotin zur Folge hatte. Auch hier war die Ausbeute allerdings schlecht. — Theoretisch sehr einfach erscheint das Verfahren von J. Fränkel und K. Spiro, bei dem zunächst aus Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ und Anthranilsäure $C_6H_4NH_2COOH$ (oder deren Estern) Aethylendianthranilsäure $C_6H_4COOHNHCH_2CH_2$ NHC_6H_4COOH gewonnen und letztere Substanz der Kalischmelze bei 260 bis 300^0 unterworfen wird [2]). Die Schmelze giebt eine gelbe Lösung, welche bei der Oxydation Indigo abscheidet (DRP. 83056). In Beziehung hierzu steht ein Patent der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, nach dem

1) Berl. Ber. 28. 1895 S. 309, 2497.
2) Ebendas. 28. 1895 S. 1685.

Methylanthranilsäure mit Aetzalkalien verschmolzen werden soll (DRP. 79409). Die Badische Anilin- und Sodafabrik erhielt Indoxyl oder Indoxylcarbonsäure durch Verschmelzen von Phenylglycocollorthocarbonsäure mit Aetznatron und will diese Stoffe zur Erzeugung von Indigblau auf der Faser ausgenutzt wissen (DRP. 85071, 85494). Die Indoxylcarbonsäure wird von der Firma auch Indophor genannt.

Im Jahre 1897 brachte die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zum ersten Male unter dem Namen Indigo Rein B. A. S. F. ein Präparat in den Handel, das aus Indigotin bestand und dabei einen ausreichend niedrigen Preis besaß[1]). Nach S. Lang enthielt es 97 % Indigotin und kostete 17 M. für 1 kg. Im natürlichen Indigo stellt sich der Werth von 1 kg Indigotin auf 12·5 bis 16·5 M., also vorläufig immer noch billiger. Das Ausfärben mit natürlichem Indigo gelingt nach Lang nur da in befriedigender Weise, wo genügend Indigoroth im Pflanzenprodukte enthalten ist, denn nur dann wird die Farbe auf der Faser genügend fixirt; im „Indigo Rein" fehlt natürlich das Roth, so daß Ausfärbungen damit minder waschecht ausfallen als mit natürlichem Indigo. Die „Badische Anilin- und Sodafabrik" schlägt daher auch vor, mit dem „Indigo Rein" gemeinsam Indigoleim, Türkischrothöl u. s. w. zu verwenden, die indessen nur unzulängliche Ersatzmittel für das Indigroth bilden. Durch die Badische Anilin- und Sodafabrik wird nun aber darauf hingewiesen, daß schon im Jahre 1837 durch P. Schwarzenberg und G. Schwartz die Belanglosigkeit von Indigleim, Indigbraun und Indigroth für die Küpenführung constatirt worden sei[2]). Diese Angaben haben sich durch eigene Versuche der Fabrik für Indigroth vollständig bewahrheitet. Dagegen hat sich ein Zusatz von Leim zur Küpe als vortheilhaft erwiesen, aber gleichermaßen für Küpe aus natürlichem wie künstlichem Indigo. Ebenso hat Marchlewski die Ansicht ausgesprochen, daß in natürlichem Indigo nur sehr kleine Mengen Indirubin enthalten seien; diese Verbindung gehe aber mit alkalischen Reductionsmitteln, also z. B. in der Küpe, in Indigotin über, wenn auch ziemlich schwer[3]). Man könne also

1) Chem. Ztg. 21. 1897 S. 961, 1005.
2) Chem. Ind. 21. 1898 S. 149.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1898 S. 886.

kaum dem Indigroth beim Färben mit Indigo eine besonders wichtige Rolle zusprechen. Dagegen ist L. Bucher der Ansicht, daß Indigoroth die Ablagerung von Indigweiß auf der Faser begünstigt, Indigleim fixirend wirkt. Der vorgeschlagene Zusatz von Türkischrothöl soll die raschere Absorption der Küpe durch die Gewebe begünstigen, Leim oder Gelatine sollen für die Befestigung des Farbstoffs sorgen. Bei der Wollfärberei mit warmer Küpe spielt Indigroth keine bedeutende Rolle, so daß hier künstlicher Indigo völlig verwendbar ist. Die Arbeit mit Indigo Rein ist unbedingt geregelter und sicherer, als mit den alten Küpen. Auch im Zeugdruck ist das künstliche Präparat bereits mit bestem Erfolge benutzt worden. Nach C. Kurz stellt sich das Färben mit künstlichem Indigo sogar 2·5 bis 3 % billiger als mit natürlichem Farbstoff; als Küpenansatz wird empfohlen 22·5 kg Indigo-Rein, 21 kg Zinkstaub, 42 kg Kalk und etwas Gelatine [1]).

Aus den Untersuchungen von A. Binz und F. Rung, die schon oben erwähnt wurden, geht hervor, daß „Indigo Rein B. A. S. F." ein ausgezeichnetes Rohmaterial für die Küpe ist und trotz des Mangels an Indigroth, Indigleim u. s. w. zu fast 88 % auf der Faser beim Ausfärben fixirt wurde; der Verlust von ca. 12 % wird als normal bezeichnet [2]). Von anderer Seite wird mit Recht darauf hingewiesen, daß Färbungen mit künstlichem Indigo weit gleichmäßiger im Tone ausfallen müssen, als solche mit natürlichem, da letzterer sehr wechselnde Mengen an Indigotin enthält [3]). Weiter hat G. Ullmann „Indigo Rein" der Höchster Farbwerke und der Badischen Anilin- und Sodafabrik verglichen [4]). Die Höchster Werke liefern ihn mit 97·9 % Indigotin als sehr leichte voluminöse Masse von schwärzlichbraunem, metallglänzenden Aussehen und mikrokrystallinischer Structur, während das Präparat der Badischen Fabrik dunkelblau und mikroskopisch kugelig erscheint. Letzteres enthält auch (wie der natürliche Indigo) ganz geringfügige Beimischungen eines rothen Farbstoffs. Die massige Beschaffenheit des Badischen Indigos bewirkt, daß es schwerer durch Zinkstaub und Kalk reducirbar ist, als das äußerst fein vertheilte Höchster Präparat.

1) Chem. Ztg. 22. 1898 Rep. S. 123.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1898 S. 959.
3) Chem. Ind. 20. 1897 S. 454.
4) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 499.

Diese Angaben halten A. Binz und F. Rung für irrthümlich [1]). Namentlich sei kein Zweifel, daß Indigoteig der Badischen Anilin- und Sodafabrik sich rascher reducire als Indigopulver beider Fabriken, während die Pulver beider Fabriken keine deutlichen Unterschiede beim Verküpen zeigen. — Alles in Allem wird man zu dem Schlusse gelangen, daß mit der Einführung des „Indigos Rein" ein bedeutender Fortschritt auf dem Gebiete der Farbstoffindustrie erzielt worden ist. — Um der schon oben erwähnten verhältnißmäßig schweren Reducirbarkeit des künstlichen Indigos abzuhelfen, die auf die mehr oder weniger krystallinische Form desselben zurückzuführen sein dürfte, stellt die Badische Anilin- und Sodafabrik daraus zunächst ein Indigosulfat her [2]). Der Indigo wird nämlich mit Schwefelsäure von 60° B vermischt, worauf sich das Indigosulfat in schwarzbraunen Nadeln ausscheidet. Trägt man dasselbe in Wasser ein, so wird der Indigo als äußerst fein vertheilter Teig regenerirt. Er sieht jetzt, sowohl als Paste, wie als Pulver, braunroth aus und hat Bronceglanz. Zur Zerkleinerung von künstlichem Indigo in Pulver sind Disintegratoren weit geeigneter, als die bekannten Indigomühlen. Der Indigo nimmt hierbei ein viel größeres Volumen an und bildet ein sehr leichtes Pulver; mit Wasser liefert er sofort homogene Pasten.

Eine neue Indigosynthese rührt von A. Reißert her und beruht auf der Reduction von Orthonitrophenylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam, bei der sich N-Oxindolcarbonsäure ergab: $C_6H_4NO_2CH_2COCOOH$ geht in $C_6H_4(NOH)CHCCOOH$ über [3]). Die Lösung der neuen Säure in Schwefelsäure bleibt einige Tage stehen und wird dann in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt. Bei längerem Stehen scheidet sich Indigblau ab (23 % von der angewendeten Nitrophenylbrenztraubensäure). Eine praktische Bedeutung dürfte jedoch diese Synthese nicht besitzen. Dagegen ist beachtlich, daß R. Blank durch Erhitzen der Anilidomalonsäureester $C_6H_5NHCH(COOR)$ auf mehr als 200° zu Estern der Indoxylsäure $C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CHCOOR$ gelangte,

1) Chem. Ztg. 24. 1900 Rep. S. 380.
2) Ebendas. 24. 1900 S. 739. — 25. 1901 S. 450.
3) Berl. Ber. 30. 1897 S. 1035, 1046.

und zwar mitunter mit theoretischer Ausbeute [1]). Auch die Malonsäurederivate andrer aromatischer Amine verhalten sich ähnlich. Aus den Indoxylsäureestern gelangt man dann in der schon angeführten Weise zu alkylirten Indigotinen, die Farbstoffe sind und auch direct auf der Faser erzeugt werden können. Die Firma L. Casella u. Co. in Frankfurt a. M. verwerthet diese neuen Farbstoffsynthesen technisch. — Eine vereinfachte Synthese des Indigblaus aus Anthranilsäure wurde der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirt (DRP. 105569), bei der die Ueberführung der Anthranil- in Phenylglycocollcarbonsäure vermieden wird [2]). Die Säure (oder ihre Salze oder Ester) wird nämlich mit Alkali und mehrwerthigen Alkoholen (Glycerin, Glycol, Mannit, Stärke, Cellulose) oder deren Derivaten verschmolzen, wobei zunächst Indoxylverbindungen entstehen. Durch Oxydation bildet sich hieraus Indigo. Das Verfahren ist dann noch weiter vervollkommnet worden (DRP. 109319). — D. Vorländer und E. Koettnitz haben festgestellt, daß Anthranilsäuremalonester $C_6H_4[NHCH(COOH)_2]COOH$ durch Erhitzen mit der dreißigfachen Menge an 96 procentiger Schwefelsäure in Indigosulfosäure verwandelt wird [3]). Verschmilzt man die Verbindung mit Aetzkali, so erhält man ebenfalls Indigo. — Weiter hat die Badische Anilin- und Sodafabrik auch die Anthranildiessigsäure $C_6H_4COOHNCH_2COOH$ zum Ausgangspunkt der Indigosynthese gewählt [4]). Durch Condensationsmittel (Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden) entsteht hieraus die Indoxylessigsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N—CH_2COOH \\ \quad\rangle CH \\ C—OH \end{matrix}\right.$, deren Lösung intensiv grün fluorescirt und die in gelben, bei 165° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen isolirt werden kann. Auch eine Carbonsäure dieser Verbindung, bei welcher das einzelne an Kohlenstoff gelagerte Wasserstoffatom durch Carboxyl vertreten ist, wurde erhalten. Beide Indoxylderivate gehen durch Oxydationsmittel in ein bei 190° schmelzendes Indigoderivat über. Erhitzt man Anthranildiessigsäure mit Aetzkali und Kalk, so ent-

1) Berl. Ber. 31. 1898 S. 1812.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1899. S. 960. — 1900 S. 839.
3) Berl. Ber. 33. 1900 S. 2466.
4) Chem. Ztg. 25. 1901 S. 250.

steht zunächst Methylindoxyl, dann Indoxyl. Die bei 280 bis 300 ° erzeugte Schmelze giebt eine wässrige Lösung, aus der Oxydationsmittel Indigo abscheiden. — B. Homolka verschmilzt zur Darstellung von Indigo ein Gemisch aus Orthochlorbenzoësäure und Glycocoll mit überschüssigen Aetzalkalien [1]), und die Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul erhitzt Monoester des Anthranilglycocolls und deren Substitutionsproducte mit Essigsäureanhydrid und ev. Natriumacetat (DRP. 120 321) [2]). Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird auch Dichlorindigo erzeugt, der eine leuchtend rothviolette Nuance besitzt, übrigens aber sich wie Indigo ausfärben läßt [3]).

Endlich sei aus Studien, die H. Erdmann über die Indigosynthese aus Anthranilsäurederivaten angestellt hat, die Beobachtung hervorgehoben, daß diejenigen Abkömmlinge des Anthranilidoacetonitrols $C_6H_4<^{NHCH_2CN}_{COOH}$ bereits bei niedriger Temperatur Indigo in hoher Ausbeute liefern, bei denen der Wasserstoff der Gruppen NH und COOH substituirt ist, und zwar ersterer durch Säurerest, letzterer durch Alkyl [4]). Die einfachste derartige Verbindung wäre der Acetylanthranilidoacetonitrilmethylester, in welchem für H in NH das Acetyl CH_3CO und in COOH das Methyl CH_3 eingetreten ist. Eine sehr kleine Menge Alkali liefert bei einer 50 bis 70 ° niedrigeren Temperatur, als zur Umsetzung der Phenylglycocollcarbonsäure nöthig wäre, ein hochgelbes wasserlösliches Kalisalz, das bei Luftzutritt Indigotin abspaltet (D.R.P. 123 695).

Zum Schlusse dieser Betrachtungen sei noch erwähnt, daß nach Marchlewski das Glykosid der Indigopflanze, das Indican, nicht das ganze Indigomolekül enthält, sondern wahrscheinlich die folgende Formel besitzt:

$$CH_2OH.CH(OH)_3.\underset{\diagdown O \diagup}{CH—OC}—O—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CH \\ \quad >NH \\ \diagdown C_6H_4\end{matrix}$$

---

1) Chem. Ztg. 25. 1901. S. 298.
2) Ebendas. S. 425.
3) Ebendas. S. 492.
4) Journ. f. prakt. Chemie 63. 1901. S. 385. — Chem. Ztg. 25. 1901 S. 801.

Die empirische Formel wäre $C_{12}H_{15}NO_6$ und würde also von der üblichen ganz erheblich abweichen; sie weist einen Indoxylrest auf [1]. Die Indigobildung soll durch Condensation erfolgen und unter günstigen Bedingungen von einer Hydrolyse des Indicans begleitet sein.

1) Journ. f. prakt. Chemie 58. 1898 S. 102. Vergl. auch Anm. auf S. 375.

Nekrolog

für das Jahr 1900.

Ferdinand Anton, Leiter des k. k. Astronomisch-meteorologischen Observatoriums in Triest, † daselbst am 1. Oktober.

Friedrich August, Professor der Mathematik an der Vereinigten Artillerie- und Ingenieurschule in Berlin, † daselbst am 8. Januar, 60 Jahre alt.

Beltrami, italienischer Mathematiker, Präsident der Accademia dei Lincei in Rom, † daselbst am 18. Februar.

Joseph Bertrand, Professor der allgemeinen Physik und Mathematik am Collège de France, ständiger Secretär der Academie der Wissenschaften, † in Paris in der Nacht zum 3. April, 78 Jahre alt.

Elwin Bruno Christoffel, emeritirter Professor der Mathematik an der Universität Straßburg, † daselbst am 15. März im 71. Lebensjahre.

A. Claus, Professor der Chemie an der Universität Freiburg i. B., † auf seinem Gute in Horheim Anfang Mai im 60. Lebensjahre.

Albert Bernhard Frank, Geh. Regierungsrath und Professor, Vorsteher der biologischen Abtheilung für Land- und Forstwirthschaft im kaiserl. Gesundheitsamt zu Berlin, am 17. Januar 1839 in Dresden geboren, † in Berlin am 27. September.

Paul Fuhrmann, Geh. Regierungsrath a. D., Oberberg- und Hüttendirector der Mansfeldischen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft in Eisleben, † in Wiesbaden am 26. März im 51. Lebensjahre.

Hans Bruno Geinitz, Geh. Rath, bis 1894 Professor der Mineralogie und Geognosie an der Technischen Hochschule und Director des Mineralogischen Museums in Dresden, am 16. October 1814 zu Altenburg geboren, † in Dresden am 28. Januar.

Edouard Grimaux, Chemiker, Professor und Mitglied des französischen Instituts, † in Paris am 3. Mai im 66. Lebensjahre.

Jan Willem Gunning, ordentlicher Professor der Chemie an der Universität Amsterdam, † daselbst in der dritten Januarwoche.

Ernst Karl Hartig, Geh. Regierungsrath und Professor für mechanische Technologie an der Technischen Hochschule in Dresden, Mitglied des kaiserl. Patentamts, † in Dresden am 23. April im 65. Lebensjahre.

Wilhelm Hauchecorne, Geh. Oberbergrath und Director der königl. geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin, † daselbst am 16. Januar im 72. Lebensjahre.

Friedrich Eduard Hoffmann, Baurath in Berlin, hervorragender Vertreter der Thonwaarenindustrie, Erfinder des Ringofens, † in Berlin, 82 Jahre alt.

Reinhold Hoppe, Mathematiker und Philosoph, Professor an der Universität zu Berlin, † daselbst zu Anfang der zweiten Juniwoche im 84. Lebensjahre.

David Edward Hughes, Professor, Erfinder des nach ihm benannten Typendruck-Telegraphenapparates, † in London Ende Januar im 69. Lebensjahre.

Gustav Karsten, Geh. Oberregierungsrath und ordentl. Professor der Physik an der Universität Kiel, † daselbst am 6. März im 76. Lebensjahre.

E. Ketteler, Professor der Physik an der Akademie zu Münster i. W., am 18. April 1836 geboren, † daselbst am 9. December.

James E. Keeler, Professor der Astronomie, Director des Lyck-Observatoriums, † in San Francisco am 13. August, 43 Jahre alt.

Johann Kjeldahl, dänischer Chemiker, Professor und Director des chemischen Laboratoriums in Karlsberg, † in Kopenhagen am 18. Juli, 50 Jahre alt.

Wilhelm Keck, Professor der Ingenieurwissenschaften an der Technischen Hochschule in Hannover, † daselbst am 20. Juli im 60. Lebensjahre.

Joseph Kolbe, Direktor der Allgemeinen Oesterreich. Electricitätsgesellschaft, † in Wien am 1. November.

Karl v. Kraatz-Koschlau, Staatsgeolog und Director des Naturwissenschaftl. Museums zu Para (Brasilien), † daselbst im Mai.

Etienne Lenoir, der Erfinder des Automobils und des Gasmotors, † Anfang August in La Varenne-St. Hilaire bei Paris, 78 Jahre alt.

William Lindley, Ingenieur, Erbauer der Frankfurter Entwässerungsanlagen, Schöpfer der Schwemmsielanlagen und der städt. Wasserwerke in Hamburg, † in London am 22. Mai, 92 Jahre alt.

Moritz Löw, Professor, Abtheilungsvorsteher des Geodätischen Instituts in Potsdam, als astronomischer Schriftsteller bekannt, † in Steglitz in der letzten Maiwoche im 59. Lebensjahre.

Karl Theodor Robert Luther, Geh. Regierungsrath, Professor und Director der Sternwarte in Düsseldorf, † daselbst am 15. Februar im 79. Lebensjahre.

Rudolf Mayer, Professor der Baumechanik und graphischen Statik an der Technischen Hochschule in Wien, † daselbst Ende November, 38 Jahre alt.

Volmar Meitzen, Geh. Bergrath, bis 1892 an der Spitze der Verwaltung der Könisgrube, † in Breslau am 6. November.

Louis Naumann, Chemiker und Großindustrieller in Plauen bei Dresden, † in Wiesbaden am 7. Juni, 57 Jahre alt.

Anton Oberbeck, Professor der Physik und Vorstand des Physikalischen Instituts der Universität Tübingen, am 25. März 1846 geboren, † in Berlin am 23. October.

Karl Maria Paul, k. k. Oberbergrath und Chefgeolog der Geologischen Reichsanstalt in Wien, † in Wien in der zweiten Februarwoche im 62. Lebensjahre.

Karl Rammelsberg, Geh. Regierungsrath, Professor und Director des zweiten chemischen Instituts an der Universität Berlin, Mitglied der Akademie der Wissenschaften, am 6. April 1813 zu Berlin geboren, † in Großlichterfelde am 28. Dezember 1899.

Georg Friedrich Wilhelm Rümker, bis 1899 Director der Sternwarte in Hamburg, seit 1884 hamburgischer Delegirter bei der internationalen Erdmessung, 1832 zu Hamburg geboren, † daselbst am 3. März.

Hermann Schäffer, ordentlicher Honorarprofessor der Physik und Mathematik an der Universität Jena, † daselbst am 3. Februar im 76. Lebensjahre.

Hans Schedelbauer, Vorstand der mechanisch-technischen Abtheilung an der kgl. Industrieschule in München, † daselbst in der ersten Novemberwoche im 62. Lebensjahre.

Robert Schneider, Geh. Regierungsrath, Professor der Chemie an der Universität und an der Kriegsakademie, † in Berlin am 3. April, 75. Jahre alt.

Wilhelm Schulz, Professor der Bergwissenschaften an der Technischen Hochschule in Aachen, † daselbst am 1. April.

August v. Strombeck, Geolog und Paläontolog, braunschweigischer Berghauptmann a. D., um die geologische Erforschung des Herzogthums verdient, † in Braunschweig am 25. Juli im 91. Lebensjahre.

Karl Teichmann, Ingenieur, Professor für Maschinenbau an der Technischen Hochschule in Stuttgart, † daselbst in der dritten Märzwoche, 62 Jahre alt.

Otto M. Torell, schwedischer Geolog, von 1879 bis 1897 Chef der geologischen Untersuchung Schwedens, † in der Nähe von Stockholm am 11. September, 72 Jahre alt.

Wilhelm Waagen, Oberbergrath, Professor der Paläontologie an der Wiener Universität, † in Wien am 24. März im 59. Lebensjahre.

Bror Hemming Weßlau, der erste Erfinder der elektrischen Locomotive, Director des Kabelwerks der Actiengesellschaft Siemens & Halske in Spandau, 1846 in Schweden geboren, † in Spandau in der dritten Januarwoche.

Johann Zemau, Oberbaurath, Professor an der Technischen Hochschule in Stuttgart, † daselbst am 30. Juli.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.